



Complejos Asimétricos de NiII y CuII conteniendo ligandos bases de Schiff ONO, precursores de nuevos aductos dipolares pushpull: estudio de sus respuestas directas y moduladas en óptica no-lineal de segundo orden (ONL-2)

Néstor-Alonso Novoa Serrano

► To cite this version:

Néstor-Alonso Novoa Serrano. Complejos Asimétricos de NiII y CuII conteniendo ligandos bases de Schiff ONO, precursores de nuevos aductos dipolares pushpull: estudio de sus respuestas directas y moduladas en óptica no-lineal de segundo orden (ONL-2). Other. Université de Rennes; Pontificia universidad católica de Valparaíso, 2015. Español. NNT : 2015REN1S018 . tel-01192590

HAL Id: tel-01192590

<https://theses.hal.science/tel-01192590>

Submitted on 3 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATOLICA
DE VALPARAISO



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

En Cotutelle Internationale avec
Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chili

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Néstor-Alonso NOVOA SERRANO

préparée à l'unité de recherche UMR 6226 ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Thèse soutenue à Valparaíso (Chili)
le 19 Juin 2015**

devant le jury composé de :

**Complexes asymétriques de Ni^{II}
et Cu^{II} à ligands base de Schiff
tridentates ONO, précurseurs de
nouveaux adduits dipolaires
push-pull: étude de leurs
propriétés optiques non linéaires
du second ordre (ONL-2).**

Didier ASTRUC

Professeur, Université de Bordeaux (France) /
rapporteur

Juan COSTAMAGNA

Professeur, Universidad de Santiago (Chili) /
rapporteur

Carolina MANZUR

Professeur, P. Universidad Católica de
Valparaíso (Chili) / *examinatrice*

Jean-Yves SAILLARD

Professeur, Université de Rennes 1 (France) /
examineur

Juan Pablo SOTO

Professeur, P. Universidad Católica de
Valparaíso (Chili) / *examineur*

David CARRILLO

Professeur, P. Universidad Católica de
Valparaíso (Chili) / *co-directeur de thèse*

Jean-René HAMON

Directeur de Recherche, Université de Rennes 1
(France) / *co-directeur de thèse*



PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATOLICA
DE VALPARAISO

AÑO 2015



TESIS / PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO

En Cotutela Internacional con la :
Université de Rennes 1, Francia

Para obtener el grado de :

DOCTOR EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

Presentada por

Néstor Alonso NOVOA SERRANO

Preparada en el Laboratorio de Química Inorgánica
Instituto de Química
Facultad de Ciencias
Campus Curauma

Complejos Asimétricos de Ni^{II} y Cu^{II} conteniendo ligandos bases de Schiff ONO, precursores de nuevos aductos dipolares *push-pull*. Estudio de sus respuestas directas y moduladas en óptica no-lineal de segundo orden (ONL-2).

Defensa de Tesis en Valparaíso (Chile) el 19 de Junio de 2015.

Ante el jurado compuesto por :

Didier ASTRUC

Profesor, Université de Bordeaux (Francia) / revisor

Juan COSTAMAGNA

Profesor, Universidad de Santiago (Chile) / revisor

Carolina MANZUR

Profesora, P. Universidad Católica de Valparaíso (Chile) / *examinadora*

Jean-Yves SAILLARD

Profesor, Université de Rennes 1 (Francia) / *examinador*

Juan Pablo SOTO

Profesor, P. Universidad Católica de Valparaíso (Chile) / *examinador*

David CARRILLO

Profesor, P. Universidad Católica de Valparaíso (Chile) / *co-director de tesis*

Jean-René HAMON

Director de Investigación, Université de Rennes 1 (Francia) / *co-director de tesis*

Agradecimientos

Quiero agradecer, en primer lugar, a mis directores de tesis: Dr. David CARRILLO y Dr. Jean-René HAMON, por permitirme compartir su entusiasmo científico a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación por sus valiosos consejos, y permanente apoyo y estímulo.

También, quisiera agradecer a la Dra. Carolina MANZUR por su constante contribución en el diseño experimental y la discusión a lo largo del desarrollo este trabajo de investigación.

Agradezco, asimismo, a los profesores Dr. Didier ASTRUC (Université de Bordeaux, FRANCIA) y Dr. Juan COSTAMAGNA (Universidad de Santiago de Chile, CHILE) en su calidad de revisores externos ante la Université de Rennes 1 y la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, y a los profesores Dr. Jean-Yves SAILLARD (Université de Rennes 1, Francia), Dra. Carolina MANZUR y Dr. Juan-Pablo SOTO (Pontificia Universidad Católica de Valparaíso) en su calidad de examinadores, por su contribución al enriquecimiento de esta tesis doctoral a través de sus correcciones y sugerencias.

Especiales agradecimientos al Prof. Dr. Jean-Yves SAILLARD y a la Dra. Samia KAHLAL por su invaluable generosidad y contribución a mi formación científica en Química Computacional a través de la realización de cálculos DFT y TD-DFT.

Un agradecimiento especial a los profesores del Instituto de Química por contribuir a mi formación profesional y científica a lo largo de mis estudios universitarios.

A todas las personas que han contribuido de una u otra forma al desarrollo de este trabajo de investigación a través de su estancia en el Laboratorio de Química Inorgánica, especialmente a la Dra. Carolina VALDEBENITO y al Dr. Salvador CELEDÓN por su generosidad y constante apoyo en mis primeros meses de formación científica. A los miembros actuales del Laboratorio de Química

Inorgánica: Jocelyn OYARSCE, Jonathan CISTERNA y Guillermo AHUMADA por su colaboración y simpatía en el trabajo diario.

Al equipo de l'Unité Mixte de Recherche UMR 6226 del Institut des Science Chimiques de Rennes, Sciences et Propriétés de la Matière por proporcionar las condiciones necesarias para desarrollar este trabajo de investigación. Quisiera agradecer especialmente a Paul HAMON, Gwénael COLOMBEL y la Dra. Rim MAKHOUL por su gran disposición y apoyo en el desarrollo del trabajo práctico en el grupo OMC / U. Rennes 1.

Mis más sinceros agradecimientos a los miembros de la Université Rennes 1:

- Dr. Thierry ROISNEL y Dr. Vincent DORCET por la resolución de todas las estructuras cristalinas incluidas en esta tesis doctoral.
- Dr. Sourisak SINBANDHIT por su gran aporte en los análisis de RMN multidimensional incluidos en este trabajo de tesis.
- Paul HAMON por su gran apoyo en la realización de experimentos RMN a temperatura variable.
- Dr. Frédéric JUSTAUD por su colaboración en el estudio de los complejos de Cu^{II} mediante espectroscopia EPR.
- Dr. Olivier CADOR por su gran aporte en el análisis de las propiedades magnéticas de los complejos binucleares de Cobre(II).
- Dr. Boris LE GUENNIC por su gran aporte en la discusión de las propiedades magnéticas de los complejos binucleares de Cobre(II) a través de estudios computacionales *ab-initio*.

También, agradezco, de manera muy particular a la Dra. Isabelle LEDOUX-RAK por su gran aporte en las mediciones y discusión de las propiedades ONL-2 (HRS y Kurtz-Perry test) desarrolladas en el Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM) de la Ecole Normale Supérieure de Cachan (ENS-Cachan, Francia).

Agradezco a las integrantes del equipo OMC (Sede Lannion, Francia), especialmente a la Dra. Nolwenn CABON y Dra. Françoise Robin-Le GUEN por permitirme realizar una breve estadía de investigación en su laboratorio en mi primer año de tesis.

A mis amigos Christian CRUZAT, Ramón ARRÚE, María VENEGAS, Angélica VERGARA, Gonzalo ALARCÓN, Eunice HERRERA, Elfrish GLEZ, Samuel QUINTERO, Sandrine QUINTERO y Karina MUÑOZ por su colaboración, apoyo y simpatía en nuestra estadía en Rennes.

Esta investigación se llevó a cabo gracias a los apoyos económicos de FONDECYT a través de los proyectos FONDECYT Regulares N°1090310 y N°1130105 y de la Vicerrectoría de Investigación de la PUCV (D.C. y C.M.). Del mismo modo agradezco a CONICYT por el financiamiento otorgado a través de la Beca de Doctorado Nacional y Beca apoyo a la realización de la Tesis Doctoral número 21110514, Beca de Cotutela de Doctorado en el Extranjero BECAS-CHILE número 78140006. Asimismo a la Embajada de Francia en Chile, Rennes Metropole y al Laboratorio Internacional Asociado LIA-MIF N°836 Chile-Francia, por el financiamiento otorgado para realizar pasantías de investigación en Institut de Science Chimiques de Rennes (Université de Rennes 1, Francia).

Índice

<i>RÉSUMÉ</i>	6
<i>RESUMEN</i>	23
<i>RESUMEN DE COMPUESTOS</i>	26
<i>ABREVIATURAS UTILIZADAS</i>	29
<i>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</i>	30
<i>CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO</i>	43
<i>ESTADO DEL ARTE</i>	44
<i>HIPÓTESIS</i>	46
<i>OBJETIVOS</i>	47
<i>CAPÍTULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES</i>	49
<i>MATERIALES</i>	50
<i>CARACTERIZACIÓN E INSTRUMENTACIÓN</i>	50
<i>DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL</i>	52
<i>DETERMINACIÓN DE RESPUESTA ONL-2 MEDIANTE HYPER RALEIGH (HRS)</i>	53
<i>DETERMINACIÓN DE RESPUESTA ONL-2 EN ESTADO SÓLIDO MEDIANTE EL TEST KURTZ-PERRY</i>	54
<i>QUÍMICA COMPUTACIONAL</i>	55
<i>SÍNTESIS DE LIGANDOS</i>	60
<i>Ligando (1) :</i>	60
<i>Ligando (2) :</i>	61
<i>Ligando (3) :</i>	62

SÍNTESIS DE COMPLEJOS

<i>Complejo (4) :</i>	62
<i>Complejo (5) :</i>	63
<i>Complejo (6) :</i>	64
<i>Complejo (7):</i>	65
<i>Complejo (8):</i>	66
<i>Complejo (9) :</i>	66
<i>Complejo (10) :</i>	67
<i>Complejo (11):</i>	68
<i>Complejo (12):</i>	69
<i>Complejo (13):</i>	70
<i>Complejo (14)</i>	77
<i>Complejo (15)</i>	71
<i>Complejo (16)</i>	72
<i>Complejo (17)</i>	73
<i>Complejo (18)</i>	73
<i>Complejo (19)</i>	74
<i>Complejo (20)</i>	75
<i>Complejo (21)</i>	75
<i>Complejo (22)</i>	75
<i>Complejo (23)</i>	76
<i>Complejo (24)</i>	77
<i>Complejo (25)</i>	77
<i>Complejo (26)</i>	78
<i>Complejo (27)</i>	79

CAPÍTULO 4. LIGANDOS BASE DE SCHIFF ONO 80

<i>INTRODUCCIÓN</i>	81
<i>ESPECTROSCOPIA FT-IR Y RMN</i>	84
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL</i>	87

CAPÍTULO 5. COMPLEJOS $[D-ONO]M^{II}[PY]$ ELECTRO-DONANTES 93

<i>INTRODUCCIÓN</i>	94
---------------------	----

<i>RESULTADOS Y DISCUSIONES</i>	95
<i>COMPLEJOS DERIVADOS DE LIGANDOS BASE DE SCHIFF ONO</i>	
<i>ELECTRO-DONANTES (4)-(8)</i>	95
<i>COMPLEJO (9)</i>	97
<i>ESPECTROSCOPIA FT-IR Y RMN DE ¹H Y ¹³C</i>	99
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL</i>	107
<i>VOLTAMETRÍA CICLICA</i>	121
<i>ESPECTROS ELECTRÓNICOS DE ABSORCIÓN</i>	127
<i>INVESTIGACIONES TEÓRICAS</i>	128
<i>PROP. MAGNÉTICAS DE LOS COMPLEJOS (5) Y (8)</i>	136
<i>ESPECTROSCOPIA EPR DE (5) Y (8)</i>	133
<i>CAPÍTULO 6. NUEVOS ADUCTOS DIPOLARES ASIMÉTRICOS</i>	140
<i>INTRODUCCIÓN</i>	141
<i>COMPLEJOS ONO ELECTRO-DONANTES SIMÉTRICOS (10)-(13).</i>	142
<i>ESPECTROSCOPIA FT-IR Y RMN DE ¹H</i>	143
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL</i>	144
<i>ESTRATEGIA DE PREPARACIÓN DE NUEVOS ADUCTOS DIPOLARES</i>	151
<i>COMPLEJOS RPECURSORES (14) Y (15)</i>	153
<i>ESPECTROSCOPIA FT-IR Y RMN</i>	154
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL</i>	155
<i>PRIMERA APROXIMACIÓN A LOS ADUCTOS DIPOLARES</i>	157
<i>CAMBIO DE ESTRATEGIA DE SINTESIS DE ADUCTOS DIPOLARES</i>	160
<i>ESPECTROSCOPIA FT-IR Y RMN</i>	161
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL</i>	162
<i>SÍNTESIS DE ADUCTOS DIPOLARES</i>	164
<i>CAPÍTULO 7. COMPLEJOS [(D-ONO)M^{II}(PY-PYRAN)]. SWITCH ONL-2</i>	165
<i>INTRODUCCIÓN</i>	166
<i>ESPECTROSCOPIA FT-IR Y RMN DE ¹H</i>	167
<i>COMPLEJO DIMERICOS (26) Y (27). CROMÓFOROS SWITCH TIPO 2</i>	169
<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL</i>	165
<i>VOLTAMETRÍA CICLICA</i>	177

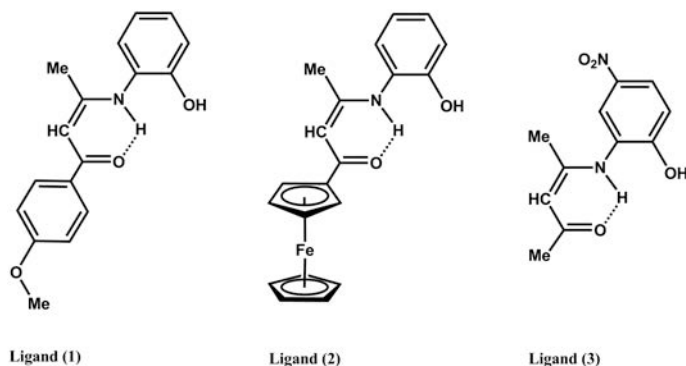
<i>CAPÍTULO 8. PROPIEDADES ONL-2</i>	<i>179</i>
<hr/>	
<i>RESPUESTA ONL-2 DIRECTA</i>	<i>180</i>
<i>RESPUESTA ONL-2 MODULADA (SWITCH)</i>	<i>181</i>
<i>CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</i>	<i>184</i>
<hr/>	
<i>CONCLUSIÓN</i>	<i>185</i>
<i>PERSPECTIVAS</i>	<i>186</i>
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	<i>187</i>
<hr/>	
<i>ANEXOS</i>	<i>195</i>

Résumé

L'objectif des travaux de thèse présentés dans ce mémoire consistait à élaborer de nouveaux adduits de type «*push-pull*» constitués de deux entités asymétriques composées de métaux de transition à ligands bases de Schiff tridentates, portant respectivement des substituants électrodonneurs et électro-accepteurs, et connectés par un espaceur π -conjugué bidente, ainsi qu'à étudier leurs propriétés optiques non linéaires du second ordre (ONL-2).

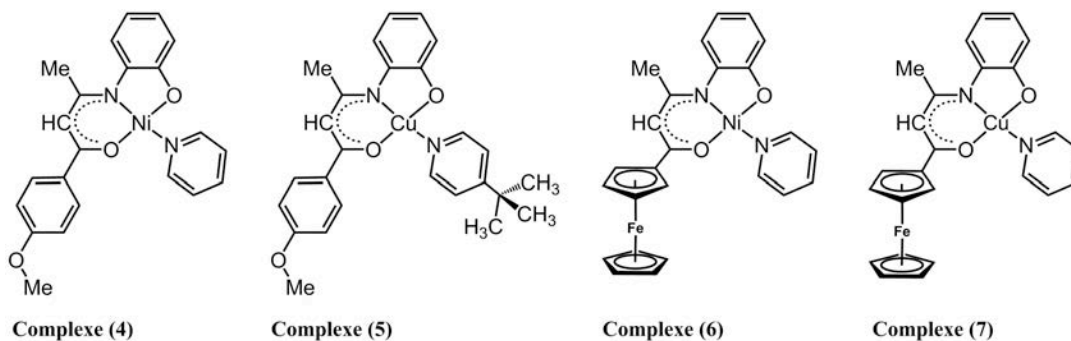
La première stratégie de synthèse a consisté à préparer les fragments électrodonneurs et électro-accepteurs stabilisés par un ligand labile, puis à les assembler de façon séquentielle à l'aide d'un espaceur π -conjugué bidente. Dans une seconde approche méthodologique, les briques élémentaires seront pourvues de fonctions permettant leur connexion *via* une réaction de couplage croisé carbone-carbone pour générer le pont π -conjugué et conduire à la formation des systèmes D- π -A désirés. Les propriétés ONL-2 mesurées pour les premières briques élémentaires mono- et bi-nucléaires ont motivé l'élaboration de nouveaux systèmes possédant un ligand π -étendu et électro-actif afin de préparer de nouveaux commutateurs ONL-2 réversibles.

La première étape de ce travail a consisté à synthétiser et à caractériser par des méthodes analytiques, spectroscopiques et structurales, trois précurseurs diprotonés des ligands tridentates (**1**)-(3). Les deux dérivés riches en électron (**1**) et (**2**) sont obtenus par une réaction de monocondensation entre le 2-aminophénol et respectivement l'anisoylacétone et la ferrocenoylacétone (Chap. 4, schéma 4.4), alors que le précurseur du ligand électro-attracteur (**3**) résulte de la monocondensation de la pentane-2,4-dione et du 4-nitro-2-aminophénol. Les composés R_1 -ONOH₂ ((**1**): $R_1 = \text{An} = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$; (**2**): $R_1 = \text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$; (**3**): $R_1 = \text{Me}$) sont isolés avec d'excellents rendements variant entre 80 et 88%, sous forme de solides stables à l'air et thermiquement.



Les composés **(1)**-**(3)** existent exclusivement sous leurs formes tautomériques céto-énamine (ou énamines) en solution et à l'état solide. Ceci se traduit dans les spectres RMN ^1H (Chap. 4, figures 4.1 et 4.2) par les résonances du proton vinylique à $5,26 < \delta < 5,67$ ppm et du proton N-H à champ faible ($11,80 < \delta < 12,25$ ppm), indiquant une interaction de ce proton avec l'oxygène du carbonyle par liaison hydrogène. Ceci a pour effet de clore un hétérocycle pseudo-aromatique à six chaînons. L'analyse radiocristallographique de **(1)** et **(2)** (Chap. 4, figures 4.3 et 4.4) confirme la formation de ce pseudo hétérocycle avec une distance de liaison N-H de 0,97(6) Å, et des séparations O...N respectives de 2,667(5) et 2,641(3) Å.

Les précurseurs diprotonés de ligands **(1)** et **(2)** ont ensuite été employés pour la synthèse des complexes de coordination $[(\text{R}_1\text{-ONO})\text{M}^{\text{II}}(\text{py})]$ qui représentent le fragment électrodonneur des systèmes D- π -A étendus que nous souhaitons construire par assemblage des différentes entités. Les complexes sont facilement préparés, à température ambiante, selon une séquence de trois réactions en un seul pot, c'est-à-dire, une double déprotonation du précurseur diprotique par le *tertio*-butoxyde de potassium, l'addition de pyridine au milieu réactionnel, puis l'ajout d'une quantité stœchiométrique d'un sel de nitrate hydraté de nickel(II) ou de cuivre(II) (Chap. 5, schéma 5.1). Les nouveaux complexes neutres plans-carrés **(4)**-**(7)** sont isolés avec de bons rendements (72-75%) sous forme de poudres microcristallines stables à l'air et thermiquement. Il est important de noter qu'il est nécessaire d'utiliser la *tertio*-butylpyridine pour pouvoir isoler le composé **(5)** (*vide infra*).



La coordination du ligand dianionique tridentate $[R_1-ONO]^{2-}$ au métal de transition via les atomes d'azote (amidure) et d'oxygène (phénate) se manifeste dans les spectres infrarouges par la disparition des bandes de vibration $\nu(O-H)$ et $\nu(N-H)$ présentes dans les spectres des précurseurs **(1)** et **(2)** (Chap. 5, figure 5.1). De même, dans les spectres RMN 1H , la résonance attribuée à champ faible au proton N-H a disparu alors que le signal du proton vinylique subit un déblindage de 0,3 ppm (Chap. 5, figures 5.2 et 5.3). La coordination de l'atome d'oxygène du carbonyle est mise en évidence en RMN ^{13}C par un blindage d'environ 20 ppm de l'atome de carbone.

La structure moléculaire et cristalline des composés **(4)**-**(7)** a été obtenue par analyse radiocristallographique sur monocristal (Chap. 5, figures 5.6, 5.9 et 5.10). La structure de **(5)** qui cristallise sous forme de dimère sera discutée plus bas avec celle du composé **(8)**. Il est intéressant de noter que seul le dérivé mononucléaire du nickel(II) **(4)** cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique $P2_12_12_1$, ce qui nous permettra de déterminer ses propriétés ONL-2 à l'état solide. Dans les trois composés, les ions Ni^{II} pour **(4)** et **(6)**, et Cu^{II} pour **(7)**, sont tétracoordinés aux trois atomes d'azote et d'oxygène du ligand tridentate $[R_1-ONO]^{2-}$ et le quatrième site de coordination est occupé par l'azote du ligand ancillaire pyridine. Le centre métallique adopte une géométrie plan-carrée dans laquelle les atomes d'azote et d'oxygène sont respectivement en position *trans*, avec des angles O-M-O et N-M-N proches de la linéarité (Chap. 5, tableau 5.3). Par ailleurs, les métallahétérocycles orthocondensés à cinq et six chaînons formés lors de la complexation de l'ion métallique par les ligands dianioniques tridentates $[R-ONO]^{2-}$ sont essentiellement coplanaires. Les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène sont hybridés sp^2 avec des angles

de liaisons voisins de 120° (Chap. 5, tableau 5.3), et les distances de liaisons C-C, C-O et C-N sont intermédiaires entre celles de simples et doubles liaisons (Chap. 5, tableau 5.2). Ces paramètres structuraux suggèrent donc une bonne délocalisation de la densité électronique sur l'ensemble de ces systèmes π -conjugués. Pour conclure sur la cristallographie, les géométries des composés **(1)**, **(2)** et **(4)-(7)** ont été totalement optimisées à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les paramètres structuraux obtenus sont globalement en accord avec ceux issus de la diffraction des rayons-X sur monocristal (Chap. 3, tableau 3.1).

Les propriétés rédox des composés **(1)**, **(2)**, **(4)-(7)** ont été étudiées par voltamétrie cyclique sur électrode de platine dans le dichlorométhane contenant 0,1 M de tétrabutylammonium hexafluorophosphate comme électrolyte support avec une vitesse de balayage de 100 Mv/s. L'interprétation des cyclovoltamogrammes a été réalisée sur la base des structures électroniques des composés neutres, mono- et di-oxydés, calculées par DFT. Ainsi, les cyclovoltamogrammes (CV) des ligands diprotonés **(1)** et **(2)** (Chap. 5, figure 5.13) présentent chacun un processus d'oxydation irréversible à respectivement $E_{pa} = 1,37$ et 1,54 V *vs* Ag/AgCl attribué au couple $[o\text{-HO-Ph}]/[o\text{-HO-Ph}]^+$. Le CV du précurseur organométallique **2** montre également une vague quasi réversible ($i_{pa}/i_{pc} = 0,95$) à $E_{1/2} = 0,90$ V *vs* Ag/AgCl ($\Delta E_p = 100$ Mv) correspondant à l'oxydation mono-électronique du fragment ferrocényle.

La voltamétrie cyclique des dérivés mononucléaires **(4)** et **(5)** (Chap. 5, figure 5.14) montre deux vagues d'oxydation irréversibles. La première vague se situe respectivement à $E_{pa} = 0,87$ et 0,72 V *vs* Ag/AgCl et est attribuée au système rédox M^{II} -phénolate/ M^{II} -phénoxy. Le second processus d'oxydation a lieu respectivement à $E_{pa} = 1,20$ et 1,04 V *vs* Ag/AgCl et pourrait être dû à la formation d'un complexe de M^{III} à l'électrode. De manière intéressante, les calculs DFT trouvent que le dérivé di-oxydé **(4)**²⁺ correspond à un état singulet avec dépeuplement de la HOMO du complexe.

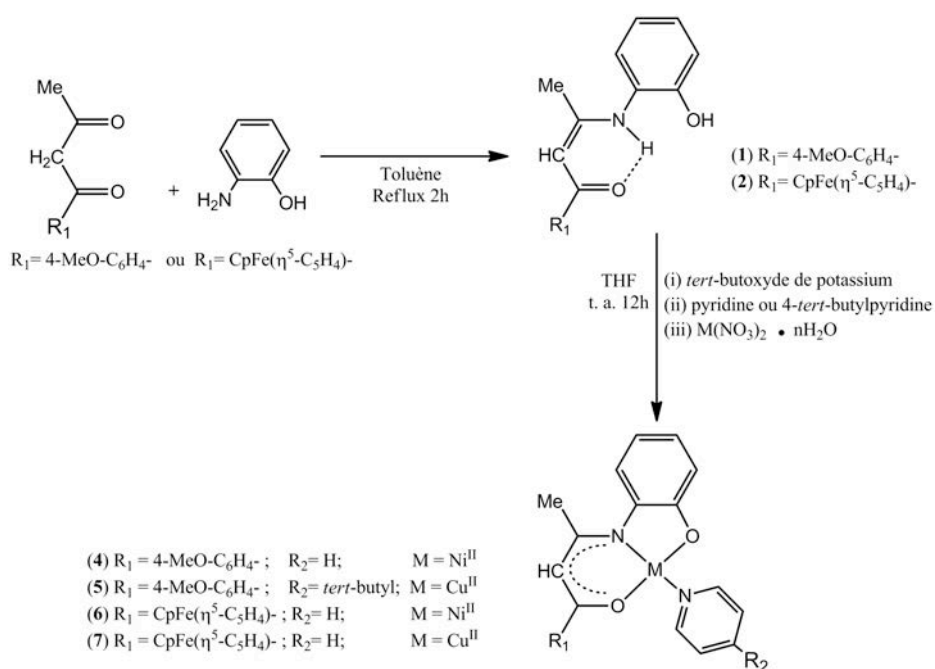
Les cyclovoltamogrammes des composés binucléaires **(6)** et **(7)** (Chap. 5, figure 5.15) présentent chacun deux vagues quasi réversibles. La première oxydation a lieu à

respectivement $E_{1/2} = 0,65$ et $0,63$ V *vs* Ag/AgCl et correspond à l'oxydation du fragment ferrocényle qui est déplacée vers les potentiels plus cathodiques après complexation de l'entité énamine et formation du métallahétérocycle à six chaînons. Le second processus redox à respectivement $E_{1/2} = 0,93$ et $0,94$ V *vs* Ag/AgCl est associé à la formation des dérivés di-oxydés **(6)**²⁺ et **(7)**²⁺ à l'électrode, et d'après les calculs DFT affecterait les deux centres métalliques des molécules.

Les spectres UV-vis des ligands diprotonés **(1)** et **(2)** et de leurs complexes respectifs **(4)**-**(7)** présentent deux larges bandes d'absorption dans la région 300-500 nm dont la nature des transitions impliquées et leurs principales composantes ont été attribuées à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) (Chap. 5, tableau 5.8). De plus, lorsque la polarité du solvant croît en passant du dichlorométhane (CH₂Cl₂) au diméthylsulfoxyde (DMSO), on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la bande de basse énergie. Ce solvatochromisme positif qui traduit une variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité est caractéristique de molécules «*push-pull*» et responsable des propriétés optiques non linéaires des composés.

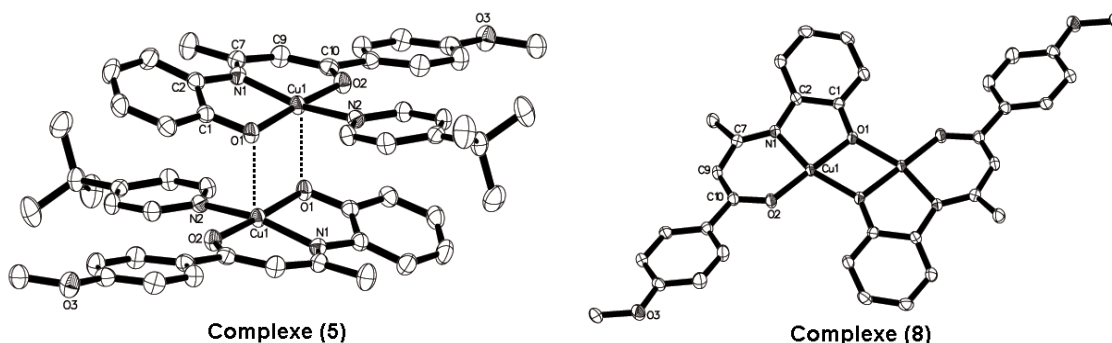
Les réponses ONL du second ordre des composés base de Schiff **(1)**, **(2)** et **(4)**-**(7)** ont été déterminées par la technique de diffusion harmonique de la lumière (DHL) avec une longueur d'onde incidente de $1,91 \mu\text{m}$, à partir de solutions 10^{-2} M des composés dans le dichlorométhane (Chap. 8, tableau 8.1). Les valeurs d'hyperpolarisabilité quadratique $\beta_{1,91}$ déterminées pour les ligands diprotonés **(1)** et **(2)** sont très similaires (resp. 149 et 132×10^{-30} ues) et viennent confirmer que les substituants anisyle et ferrocényle possèdent un pouvoir électrodonneur très proche. Par contre, la complexation de leurs formes déprotonées aux greffons $[\text{M}^{\text{II}}(\text{py})]$ conduit à des réponses ONL-2 très différentes. En effet, les fortes valeurs de $\beta_{1,91}$ obtenues pour les complexes mononucléaires **(4)** et **(5)** (resp. 347 et 287×10^{-30} ues) peuvent s'expliquer par une très bonne participation de l'unité anisyle à l'extension de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule, alors que les plus faibles valeurs de $\beta_{1,91}$ des complexes binucléaires **(6)** et **(7)** (resp. 167 et 168×10^{-30} ues) pourraient résulter d'une gêne stérique entre le fragment ferrocényle et la pyridine qui

aurait pour effet de générer une barrière au transfert de charge intramoléculaire. On peut aussi noter que la structure électronique du métal central, couche fermée Ni^{II} d^8 vs couche ouverte Cu^{II} d^9 , n'a pas d'influence significative sur les propriétés ONL-2 de la famille des complexes (4)-(7). Finalement, l'hyperpolarisabilité quadratique du complexe (4) qui cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique a également été déterminée à l'état solide en utilisant la méthode de génération de seconde harmonique (SHG) de Kurtz-Perry, et la valeur obtenue est égale à 0,89 fois celle de l'hydrogénophosphate de potassium (KDP) prise comme référence.



Comme nous l'avons mentionné précédemment, le complexe $[(\text{An-ONO})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{py})]$ (5) ne peut être obtenu qu'en présence de *tertio*-butylpyridine. En effet, lorsque la réaction de synthèse est effectuée en présence de pyridine (NC_5H_5) ou de picoline ($4\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$), en quantité stœchiométrique ou en excès, c'est toujours le complexe dimérique $[(\text{An-ONO})\text{Cu}^{\text{II}}]_2$ (8), dans lequel les deux entités $[(\text{An-ONO})\text{Cu}^{\text{II}}]$ sont pontées par l'oxygène du groupe phénolate, qui est obtenu sous forme de solide cristallin de couleur vert foncé avec des rendements de 75-85% (Chap. 5, schéma 5.2). Il est intéressant de noter que l'addition d'un excès de *tertio*-butylpyridine à une solution de (8) dans le THF ne conduit pas à la formation du complexe (5). Ces deux composés paramagnétiques stables à l'air et

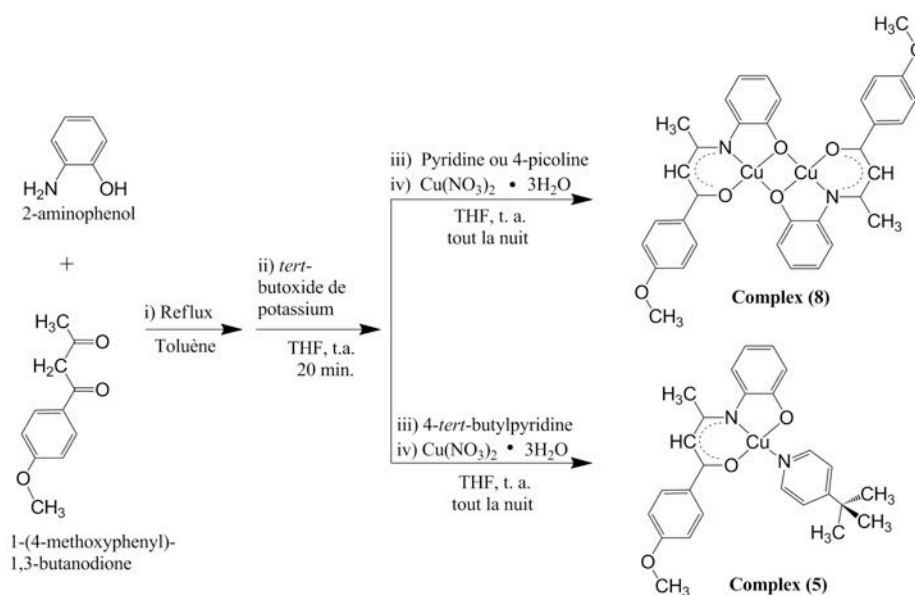
thermiquement, ont été caractérisés par une bonne analyse élémentaire et par spectroscopie infrarouge en comparant les principales bandes d'absorption observées expérimentalement avec les vibrations calculées par DFT (Chap. 5, tableau 5.1).



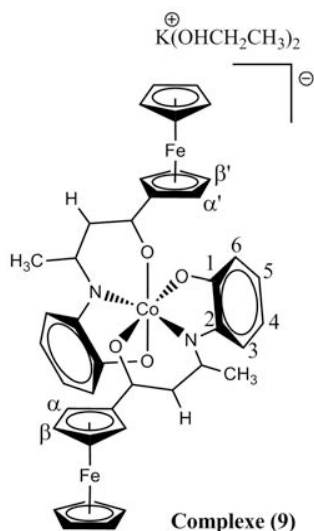
Les analyses radiocristallographiques de **(5)** et **(8)** montrent que ces deux complexes existent sous forme de dimères à l'état solide. Pour **(5)**, l'unité binucléaire est formée de deux centres Cu^{II} pentacoordonnés en géométrie pyramidale à base carrée (Chap. 5, figure 5.8). Le plan équatorial est formé par les atomes ONO du ligand base de Schiff tridentate et de l'atome d'azote de la 4-*tertio*-butylpyridine. Le site apical est occupé par l'atome d'oxygène ponteur appartenant à la seconde entité formant le dimère. L'unité binucléaire de **(8)** est quant à elle composée de deux ions Cu^{II} tétracoordonnés dans un environnement carré plan légèrement distordu. Les sphères de coordination sont formées des atomes ONO du ligand dianionique tridentate et le quatrième site de coordination est occupé par l'atome d'oxygène ponteur du groupe phénolate (Chap. 5, figure 5.8). Ainsi, pour chacun des complexes les deux atomes de Cu^{II} sont pontés de façon dissymétrique par deux atomes d'oxygène des groupes phénolates pour former des losanges Cu_2O_2 totalement plats avec deux distances métal-oxygène bien distinctes. Dans les deux complexes, le substituant anisyle est coplanaire avec le plan des métallahétérocycles orthocondensés, générant ainsi un système π -étendu.

Dans le cadre d'études réalisées en collaboration à l'extérieur de notre laboratoire, il a été montré, par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), que les dimères de Cu^{II} **(5)** et **(8)** se dissocient en solution. En effet, à 298 K les spectres de **(5)**

dans un mélange dichlorométhane:dichloroéthane (1:1) et de **(8)** dans la pyridine sont typiques de composés mononucléaires de Cu^{II} ($S = 1/2$) avec une structure hyperfine. A l'état solide, le composé **(8)** reste silencieux alors que le spectre du dérivé **(5)** présente un signal large pour la transition à $\Delta M_S = \pm 1$, et plus intéressant, un faible signal à mi-champ ($\Delta M_S = \pm 2$), démontrant sans équivoque un état triplet ($S = 1$) à l'état solide. La mesure des propriétés magnétiques sur des échantillons poudreux entre 2 et 300 K a montré qu'il existe un très fort couplage magnétique ($J = -391 \text{ cm}^{-1}$) entre les ions Cu^{II} de **(8)**, alors que les interactions magnétiques entre les porteurs de spin sont négligeables dans **(5)**. Ces résultats ont été confirmés par des calculs *ab-initio* des interactions magnétiques.



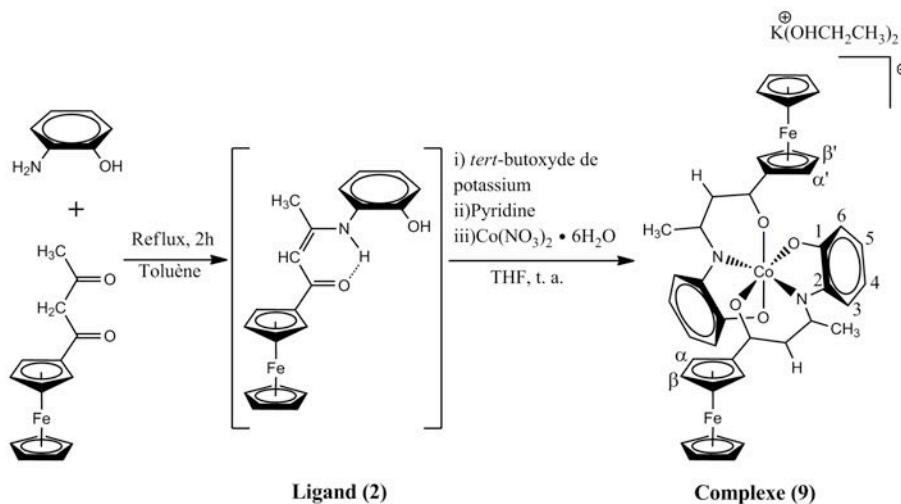
De façon surprenante, la réaction du ligand organométallique $[\text{Fc-ONO}]^{2-}$ avec le nitrate de cobalt(II) hexahydrate en présence de pyridine ne conduit pas comme dans les cas du nickel(II) et du cuivre(II) au complexe ternaire plan-carré neutre $[(\text{Fc-ONO})\text{Co}^{\text{II}}(\text{py})]$, mais à un complexe anionique octaédrique de Co^{III} dans lequel deux métalloligands sont coordonnés au centre métallique $[(\text{Fc-ONO})_2\text{Co}]^-$ (**9**) (Chap. 5, schéma 5.3). Le sel de potassium est isolé avec un rendement de 50% sous la forme de cristaux noirs.



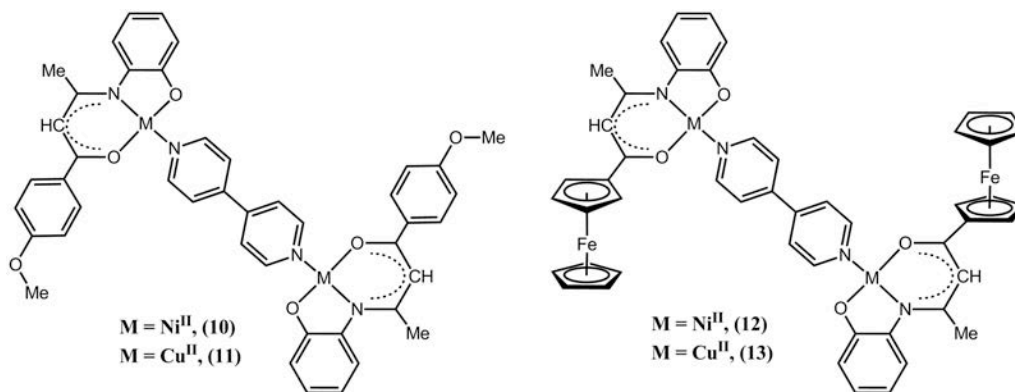
La RMN ^1H (Chap. 5, figure 5.5) indique que les deux métalloligands sont identiques mais qu'il existe une rotation empêchée du greffon ferrocényle autour de la liaison C-C, ce qui se traduit par l'apparition de quatre multiplets à $3,98 < \delta < 4,44$ ppm, dus aux quatre protons magnétiquement inéquivalents du cyclopentadiényle substitué (Chap. 5, figure 5.5). Cet empêchement à la libre rotation résulte probablement de la congestion stérique créée par la coordination de façon méridionale des deux métalloligands au centre Co^{III} . De plus, le spectre de RMN ^{13}C montre un dédoublement des signaux des atomes de carbone des groupes carbonyles, imines et méthyles qui pourrait s'expliquer par un positionnement dissymétrique de l'ion potassium situé plus proche d'un des métallahétérocycle à six chaînons que de l'autre. Une telle orientation du cation et de l'anion est trouvée par l'analyse cristallographique de (9), ce qui indique que la structure à l'état solide est retenue en solution.

L'analyse radiocristallographique indique que le cobalt(III) hexacoordiné adopte une géométrie pseudo octaédrique (Chap. 5, figure 5.11). Le plan équatorial est formé par les atomes d'oxygène des groupes carbonyles et phénates et les sites apicaux sont occupés par les atomes d'azote iminiques. Les deux métallahétérocycles orthocondensés sont orthogonaux. Le cation potassium qui vient compenser la charge négative du complexe de coordination est solvato par deux molécules d'éthanol et en interactions proches avec sept autres sites de l'entité anionique.

Les propriétés rédox de (**9**) ont été étudiées par voltamétrie cyclique dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Le cyclovoltamogramme (Chap. 5, figure 5.16) montre deux vagues d'oxydation réversibles à $E_{1/2} = 0,53$ et $0,69$ V *vs* Ag/AgCl qui sont attribuées d'une part au couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ du fragment ferrocényle et d'autre part, au couple $\text{Co}^{\text{III}}\text{-phénolate}/\text{Co}^{\text{III}}\text{-radical phénoxy}$. Une troisième vague d'oxydation est également observée à $E_{\text{pa}} = 1,07$ V *vs* Ag/AgCl et pourrait être due à l'oxydation irréversible du radical phénoxy en phénoxonium. Il est intéressant de noter que l'oxydation du greffon ferrocényle se fait seulement à un potentiel légèrement plus anodique que celui du ferrocène libre ce qui suggère que l'effet électro-attracteur du substituant base de Schiff est compensé par la charge négative du centre métallique.



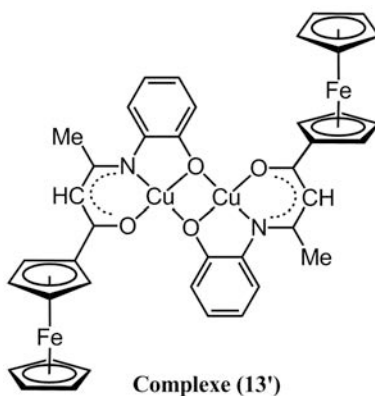
Afin de préparer des synthons électrodonneurs porteurs d'un espaceur π -conjugué bidentate possédant un site de coordination capable d'assembler un complexe électro-accepteurs et formés ainsi le systèmes «*push-pull*» désirés, nous avons souhaité substituer le ligand ancillaire pyridine des composés (**4**)-(7) par la 4,4'-bipyridine pour obtenir les dérivés analogues $[(\text{R}_1\text{-ONO})\text{M}^{\text{II}}(4,4'\text{-bipy})]$. Cependant, quelques soient les conditions expérimentales employées et contrairement à certaines données de la littérature, ce sont toujours les complexes symétriques $[(\text{R}_1\text{-ONO})\text{M}^{\text{II}}(4,4'\text{-bipy})\text{M}^{\text{II}}(\text{ONO-R}_1)]$ (**10**)-(13) qui sont formés et isolés à l'état de poudre cristalline stable à l'air et thermiquement avec des rendements de 75-84% (Chap. 6, schéma 6.1).



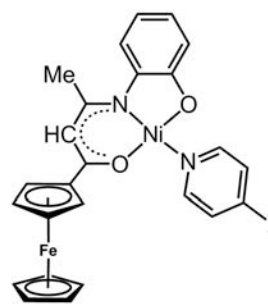
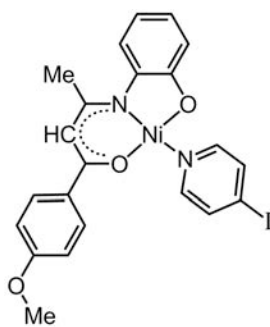
Les spectres infrarouges des composés **(10)**–**(13)** sont très similaires et les spectres RMN ^1H des dérivés diamagnétiques **(10)** et **(12)** montrent une coordination symétrique de l'espaceur 4,4'-bipy caractérisée par deux doublets à respectivement $\delta = 7,42/7,44$ ppm (*m*-H) et 8,70/8,65 ppm (*o*-H).

Les analyses radiocristallographiques de **(10)**, **(11)** et **(12)** confirment les données analytiques et spectroscopiques obtenues préalablement. Dans ces trois complexes, les centres métalliques sont tétracoordinés, adoptent une géométrie plan-carré et sont connectés de façon symétrique par l'espaceur 4,4'-bipy (Chap. 6, figures 6.1, 6.2 et 6.4). Les plans de coordination et de l'espaceur sont co-planaires assurant ainsi une bonne communication électronique entre les deux centres métalliques. De manière intéressante, dans le composé **(11)**, les entités binucléaires sont connectées entre elles de façon apicale par deux liaisons courtes Cu–O (2,411(5) Å) formant ainsi des unités Cu_2O_2 identiques à celles observées dans **(8)** (*vide supra*). Cette organisation moléculaire permet de décrire un polymère de coordination dit en zig-zag dans le réseau cristallin (Chap. 6, figure 6.3).

L'analyse radiocristallographique d'un monocristal obtenu par évaporation lente d'une solution saturée du composé **(13)** montre qu'il s'agit bien d'un complexe dimérique, identique au composé **(8)**, mais qui ne contient pas l'espaceur 4,4'-bipy (Chap. 6, figure 6.5). Ce nouveau composé **(13')** résulte d'une réorganisation du dérivé **(13)** lors du processus de recristallisation d'un échantillon poudreux dont l'analyse élémentaire était correcte.



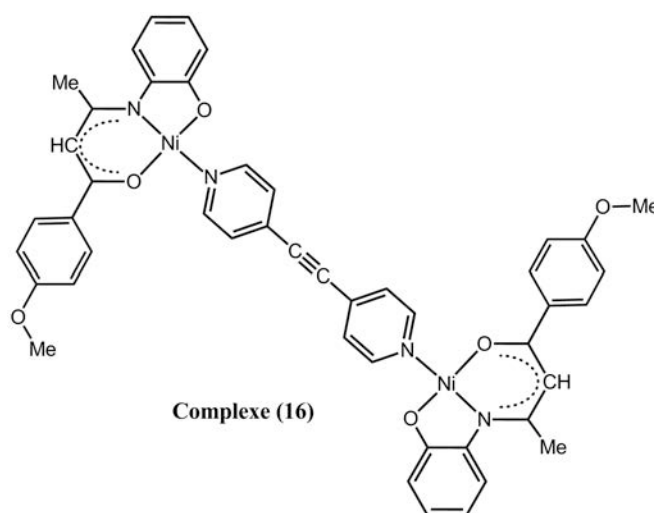
Au vu des résultats précédents, nous avons décidé de modifier la stratégie de synthèse des systèmes dipolaires recherchés. La préparation de briques élémentaires portant des ligands pyridines fonctionnalisés permettant un couplage croisé selon une réaction de Sonogashira a été envisagée. Les complexes $[(R_1-ONO)Ni^{II}(4-NC_5H_4-I)]$ ((**14**): R = An, (**15**): R = Fc) ont été synthétisés selon une procédure identique à celle utilisée pour leurs composés parents (**4**) et (**6**). Les nouveaux dérivés (**14**) et (**15**) ont été isolés sous forme de poudre microcristalline rouge foncé avec des rendements de respectivement 75 et 72%.



Par comparaison de leurs spectres infrarouges avec ceux des complexes (**4**) et (**6**), on observe une nouvelle bande de moyenne intensité à respectivement 620 et 655 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration de la liaison C-I. La présence du ligand fonctionnel est confirmée par les spectres RMN ^1H qui montrent les deux résonances d'intégration 2 H caractéristiques de la pyridine substituée en position 4. De plus, l'analyse radiocristallographique du composé (**14**) indique sans ambiguïté que la 4-iodopyridine est

liée au centre Ni^{II} de géométrie plan-carrée dont la tétracoordination est complétée par les trois atomes donneurs du ligand base de Schiff dianionique (Chap. 6, figure 6.7).

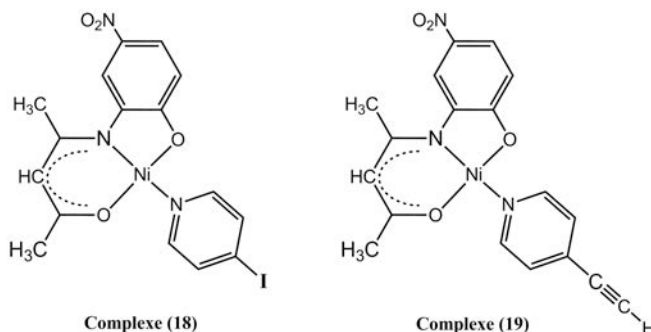
La première réaction de couplage croisé a été effectuée entre le complexe (**14**) et le chlorhydrate de la 4-éthynylpyridine en présence de triéthylamine, de *trans*- $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ et de CuI comme catalyseurs (Chap. 6, schéma 6.3). Le nouveau complexe isolé en fin de réaction sous forme d'une poudre rouge est le dimère (**16**) dans lequel l'espaceur bis(4-pyridyle)acétylène résulte du couplage croisé, démontrant ainsi la preuve du concept.



La composition et l'identité de ce composé sont établies par une bonne analyse élémentaire et une analyse radiocristallographique (Chap. 6, figure 6.8). La structure moléculaire est similaire à celle du composé (**10**), à la différence qu'une triple liaison carbone-carbone a été incorporée dans l'espaceur 4,4'-bipy. Le complexe *trans*- $\text{PdI}_2(\text{PPh}_3)_2$, déjà connu dans la littérature, a également été isolé et authentifié par une analyse radiocristallographique (Chap. 6, figure 6.9).

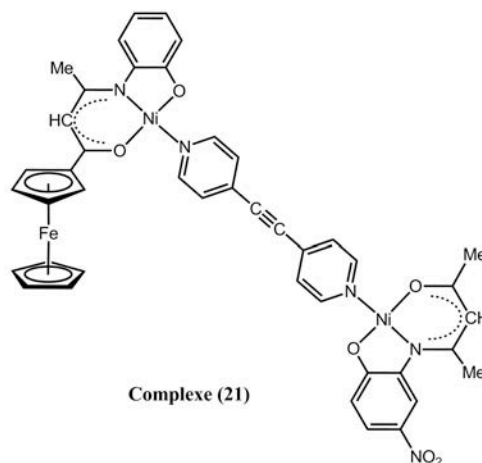
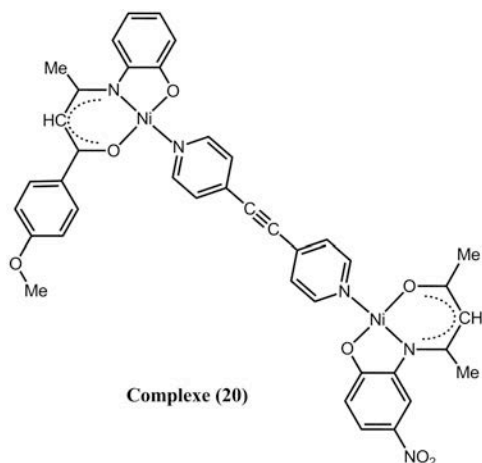
La stratégie de synthèse décrite précédemment n'ayant pas permis de conduire à la formation des dérivés dipolaires souhaités, nous avons décidé de préparer les complexes électro-accepteurs possédant une pyridine fonctionnalisée. Cette synthèse s'effectue à partir du précurseur de ligand (**3**) et de la 4-iodopyridine ou du chlorhydrate de 4-éthynylpyridine

(Chap. 6, schéma 6.4). Les nouveaux adduits (**18**) et (**19**) sont isolés sous forme de poudre microcristalline stable à l'air et thermiquement avec des rendements de respectivement 70 et 78%.

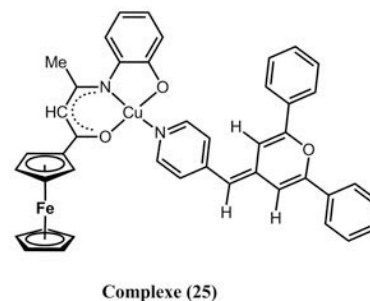
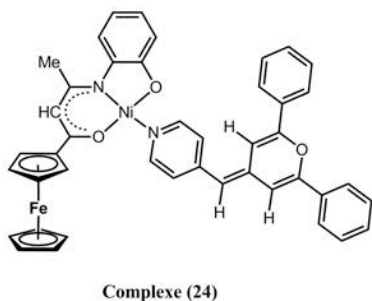
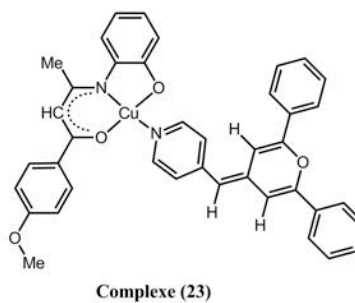
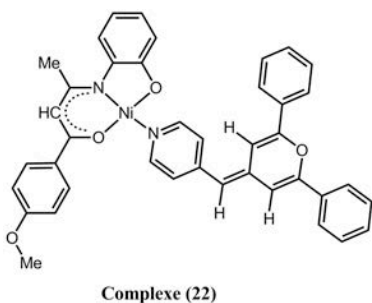


Comme pour les analogues électrodonneurs (**14**) et (**15**), les spectres RMN ^1H des dérivés électro-accepteurs (**18**) et (**19**) montrent vers les champs faibles les deux résonances de la pyridine *para*-substituée coordonnée au centre métallique, avec en plus pour le composé (**19**), le signal à 3,49 ppm du proton de l'éthynylpyridine. La coordination des pyridines fonctionnalisées est confirmée à l'état solide par les analyses radiocristallographiques des deux éléments de construction électro-accepteurs (**18**) et (**19**), ainsi que la géométrie plan-carré des centres métalliques tétracoordinés (Chap. 6, figures 6.10 et 6.11).

Finalement, les réactions de couplage croisé entre les blocs de construction électrodonneurs (**14**) et (**15**) portant la 4-iodopyridine et électro-accepteur (**19**) contenant la 4-éthynylpyridine ont été entreprises dans les conditions catalytiques décrites précédemment (Chap. 6, schéma 6.5). La réaction entre (**14**) et (**19**) conduit à la formation d'un solide rouge alors que celle entre (**15**) et (**19**) donne un produit marron. Les spectres RMN ^1H de ces deux produits semblent montrer des signaux attribuables aux entités dipolaires recherchées, (**20**) et (**21**). Cependant, des analyses plus approfondies et si possible par radiocristallographie seront nécessaires pour identifier avec certitude la structure de ces complexes «*push-pull*» qui représentent l'objectif du travail de thèse.

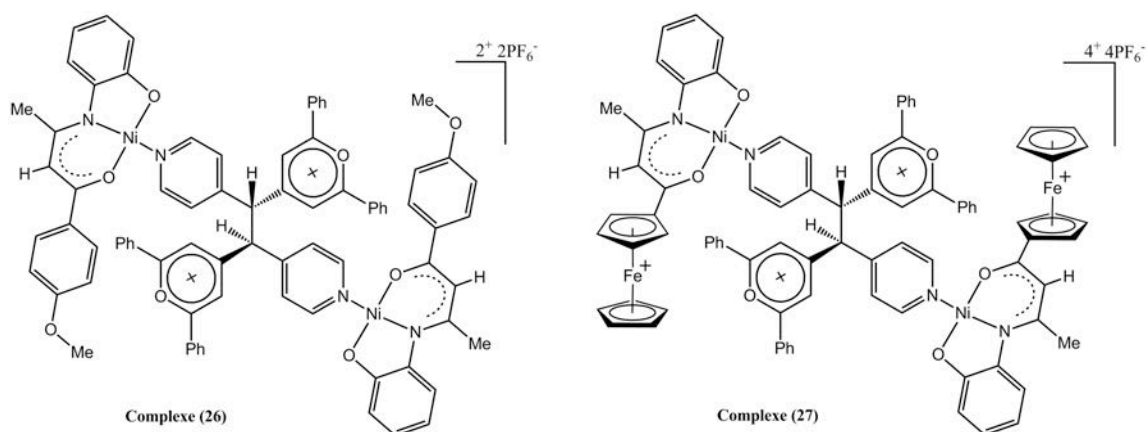


Parallèlement aux travaux décrits ci-dessus nous avons élaboré une nouvelle famille de composés capables de moduler la réponse ONL-2 du second ordre par application d'un stimulus externe. Pour cela, nous avons substitué le co-ligand pyridine des composés (4)-(7) par une pyridine substituée en position 4 par un groupe méthylène-pyrane électro-actif. Les nouveaux adduits $[(R_1-ONO)M^{II}(NC_5H_4-CH=C_5H_2(Ph)_2O)]$ (22)-(25) sont préparés avec de bons rendements (70-75%) et isolés sous forme de solides cristallins stables à l'air et thermiquement (Chap. 7, schéma 7.1). Ils présentent tous une analyse élémentaire satisfaisante et leurs spectres infrarouges sont similaires.



Malgré la complexité des spectres RMN ^1H due à l'asymétrie des complexes, tous les types de protons des dérivés diamagnétiques (**22**) et (**24**) ont pu être attribués, établissant ainsi la structure moléculaire de ces composés. Celle-ci est confirmée par les analyses radiocristallographiques des deux complexes qui montrent que le ligand pyridine-pyrane occupe le quatrième site de coordination du centre métallique supporté par le ligand dianionique tridentate, et qui adopte une géométrie plan-carré (Chap. 7, figures 7.1 et 7.3). Le complexe paramagnétique de Cu^{II} (**23**) est isostructural à son homologue diamagnétique (**22**) (Chap. 7, figure 7.2). Par contre, la structure moléculaire du composé (**25**) est différente de celles de ses analogues (**22**)-(24). Elle peut être décrite comme celle du dérivé (**13'**) avec le ligand pyridine-pyrane occupant la position apicale des ions Cu^{II} avec une longue distance Cu-N de 2.418(4) Å (Chap. 7, figure 7.4).

Les complexes (**22**) et (**24**) ont ensuite été oxydés avec de l'hexafluorophosphate d'argent pour préparer les dérivés di- (**26**) et tétra-cationiques (**27**) correspondants, résultant de la dimérisation du radical cation méthylène-pyrane. Ces composés de couleur sombre sont isolés sous forme de leurs sels d'hexafluorophosphate avec des rendements respectifs de 73 et 61%.



Les hyperpolarisabilités quadratiques déterminées pour les composés (**22**)-(25) sont dans l'ensemble supérieures à celles mesurées pour les composés parents **4-7** (Chap. 8, tableau 8.2). Ceci est peut-être dû à la grande délocalisation électronique apportée par le ligand pyridine-pyrane, ce qui aurait pour effet d'augmenter le moment dipolaire des

molécules et de ce fait la réponse ONL-2. De plus, la valeur de $\beta_{1,91}$ mesurée pour le dérivé dicationique **(26)** (854×10^{-30} ues) est quasiment deux fois plus élevée que celle déterminée pour son précurseur monomérique neutre **(22)** (534×10^{-30} ues). Dans le composé **(26)**, les charges positives sont délocalisées sur les unités méthylènepyrane ce qui a pour effet d'augmenter l'effet attracteur du ligand pyridine-pyrane. Un tel système dimérique génère deux composantes vectorielles qui s'additionnent et permettent ainsi de doubler la réponse ONL-2 (Chap. 8, schéma 8.1). Par contre, la valeur de $\beta_{1,91}$ du complexe **(24)** (337×10^{-30} ues) est divisée par 2 pour son dimère tétra-cationique **(27)** (165×10^{-30} ues), en raison de l'oxydation du fragment ferrocényle, avec pour conséquence une considérable diminution de son pouvoir électrodonneur. Les couples **(22)/(26)** et **(24)/(27)** constituent donc de nouveau exemple de commutateur ONL-2 réversible.

Resumen

La presente tesis doctoral aborda el diseño, síntesis, caracterización y estudio cristalografico, computacional y optoelectrónico de una nueva generación de compuestos de coordinación asimétricos de Ni^{II} , Cu^{II} y Co^{III} .

El primer grupo de complejos investigado, consiste en compuestos de coordinación plano-cuadrados de Ni^{II} y Cu^{II} con coordinación-4, derivados de ligandos base de Schiff tridentados del tipo ONO, funcionalizados con sustituyentes electro-donantes de densidad electrónica, en donde la cuarta coordinación es ocupada por un ligando auxiliar piridínico, apropiadamente funcionalizado. La fórmula general de estos complejos se define como: $[\{\text{D-ONO}\}\text{M}^{\text{II}}\{\text{Py}\}]$, donde D es un grupo electro-donante, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}$ o Cu^{II} y Py= piridina o 4-*terc*-butilpiridina.

Por otra parte, este trabajo incluye el estudio de complejos dinucleares, de fórmula, $[\{\text{D-ONO}\}\text{M}^{\text{II}}\{4,4'\text{-bipy}\}\text{M}^{\text{II}}\{\text{ONO-D}\}]$, derivados de los complejos anteriormente descritos en donde un *spacer* bi-dentado se coordina a dos iones M^{II} conectando dos fragmentos electro-donantes. Este grupo de compuestos puede formar unidades discretas y polímeros de coordinación en el estado sólido.

También, se incluye la síntesis y caracterización de complejos asimétricos ONO, electro- donantes y aceptores, que contienen los ligandos auxiliares 4-yodopiridina y 4-etinilpiridina, respectivamente. Estos sustituyentes permiten realizar la conexión de ambos fragmentos de coordinación, a través de una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, forzando la formación de un complejo asimétrico tri-(derivados de **(15)**) o binucleares (derivados de **(14)**), denominados aductos dipolares asimétricos, con potenciales respuestas directas en óptica no lineal de segundo orden (ONL-2) (Cromóforos *push-pull* tipo **1** en Figura R1).

Además, este trabajo incluye el estudio del complejo dinuclear Cu_2O_2 (**(8)**) y el complejo ionico octaédrico de Co^{III} (**(9)**), que difieren estructuralmente de los complejos

ONO usualmente obtenidos a lo largo de esta investigación. Sin embargo, ambos compuestos mostraron propiedades magnéticas y espectroscópicas dignas de estudio.

Finalmente, el desarrollo de la nueva generación de complejos ONO electrodonantes asimétricos, nos permitió utilizar el ligando auxiliar electro-activo *pyridyl-pyran*, que permite obtener complejos asimétricos dimerizables, de fórmula general $[\{D-ONO\}M^{II}\{NC_5H_4-C=CH-C_5H_2O(Ph)_2\}]$, consiguiendo modular la respuesta ONL-2, haciendo aumentar o disminuir los valores de hiperpolarizabilidad β , en función de la influencia ejercida sobre la estructura molecular del compuesto (Cromóforos Switch tipo **2**, en Figura R1).

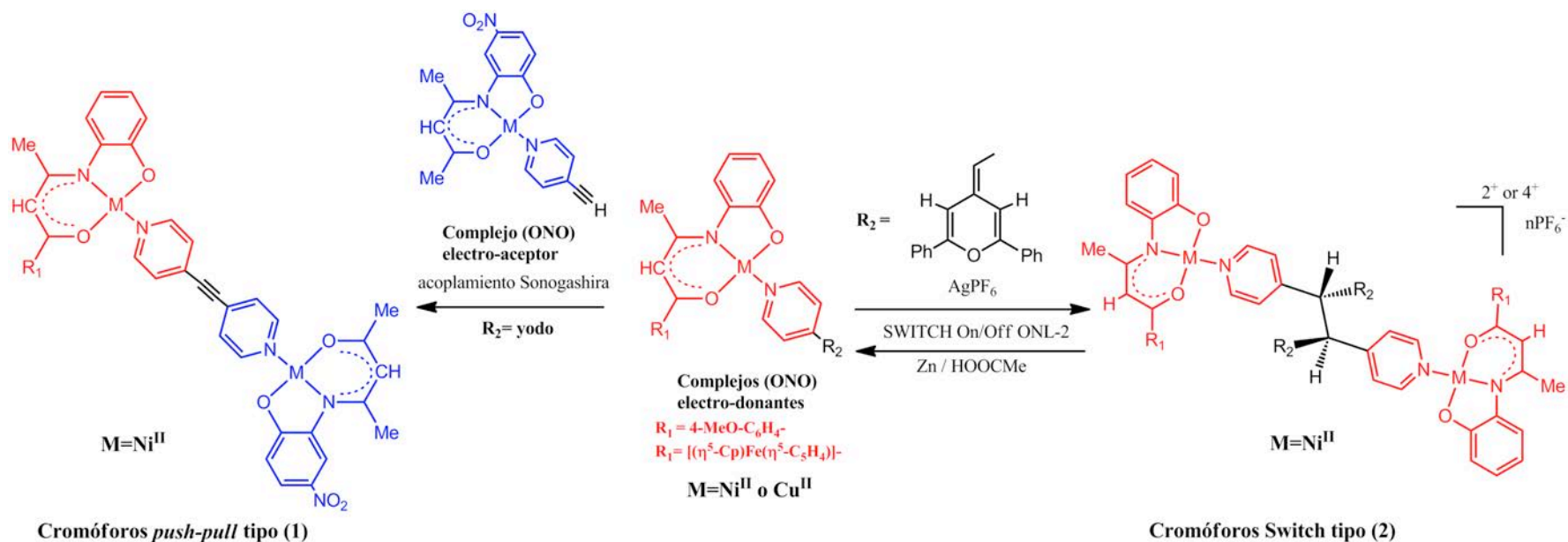
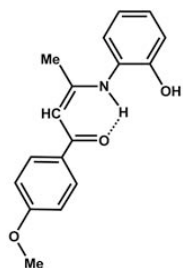
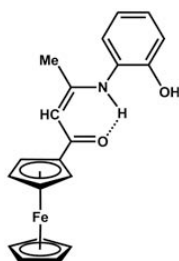


Figura R1. Resumen esquemático de la síntesis de cromóforos *push-pull* (tipo 1) y cromóforos Switch (tipo 2). Complejos electro-donantes en rojo y Complejos electro-aceptores en azul.

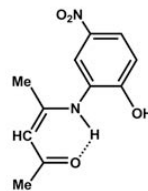
Resumen de Compuestos (1)-(27)



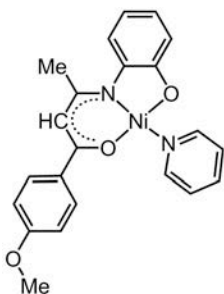
Ligando (1)



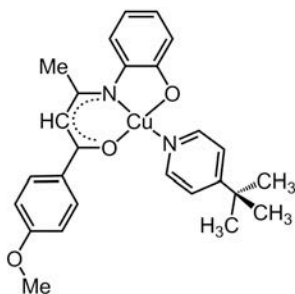
Ligando (2)



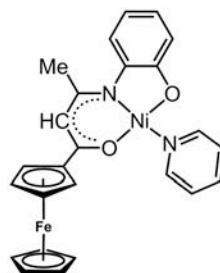
Ligando (3)



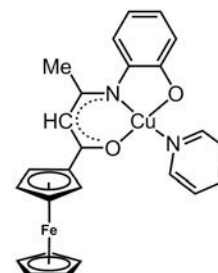
Complejo (4)



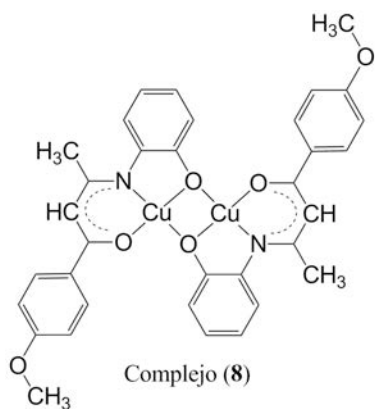
Complejo (5)



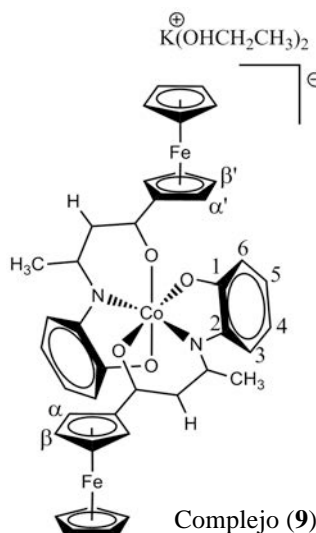
Complejo (6)



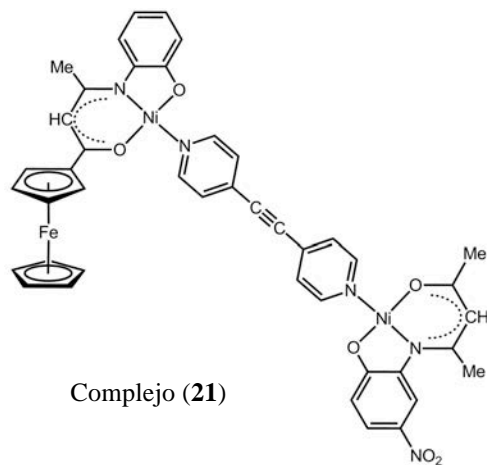
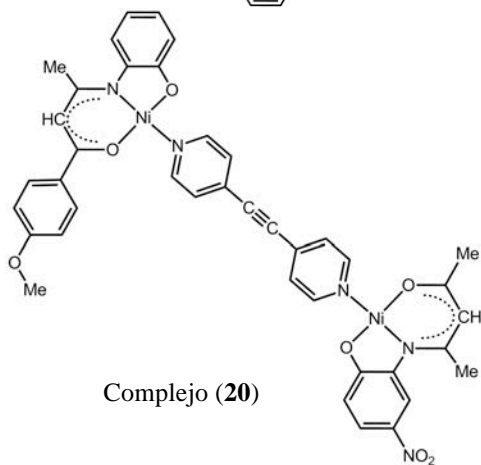
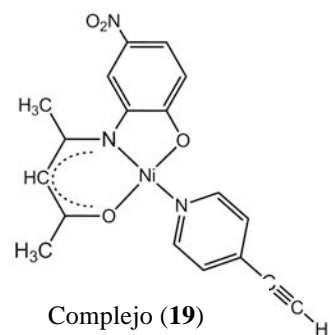
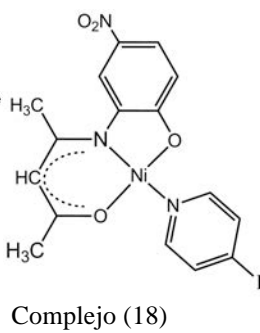
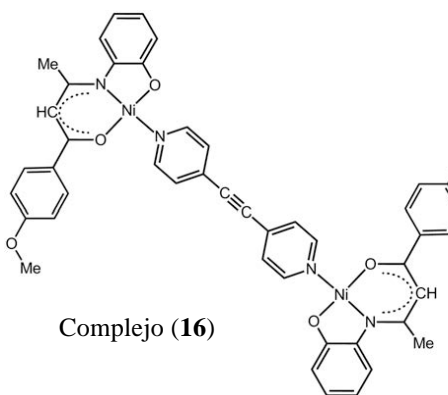
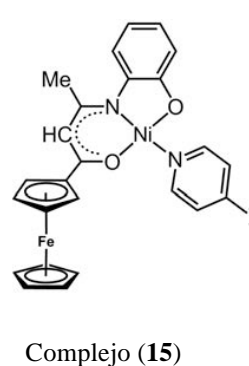
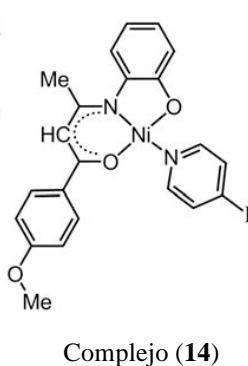
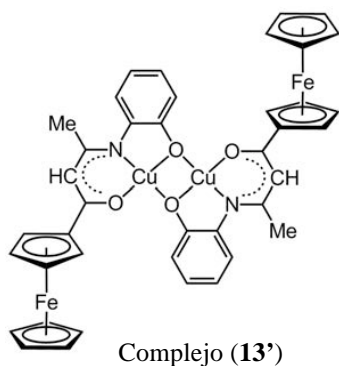
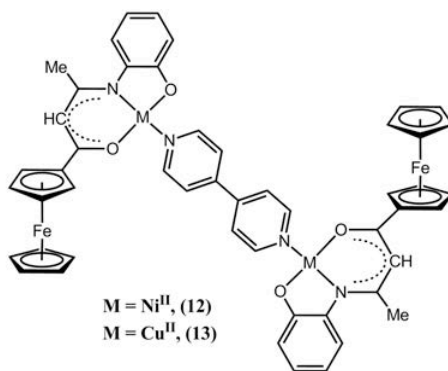
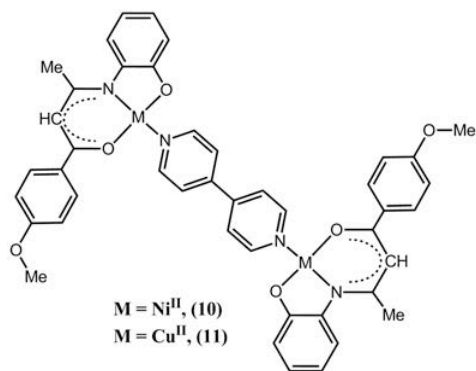
Complejo (7)

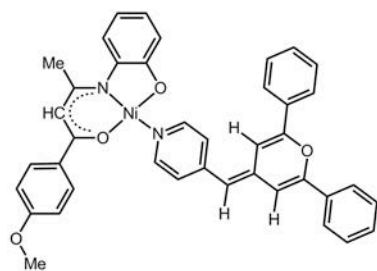


Complejo (8)

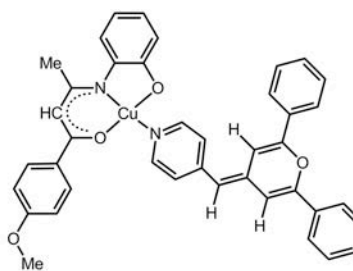


Complejo (9)

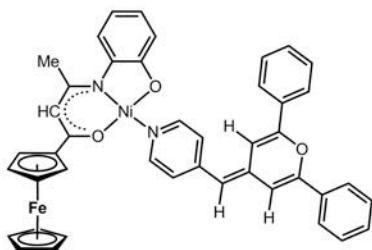




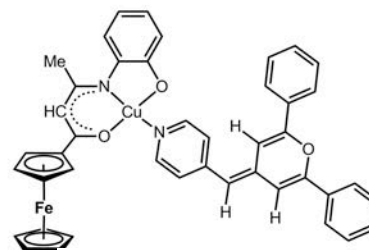
Complejo (22)



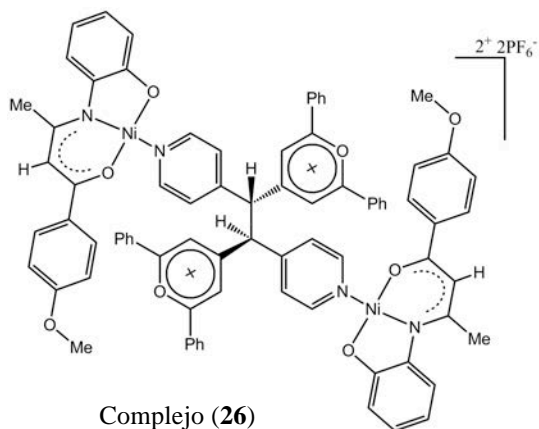
Complejo (23)



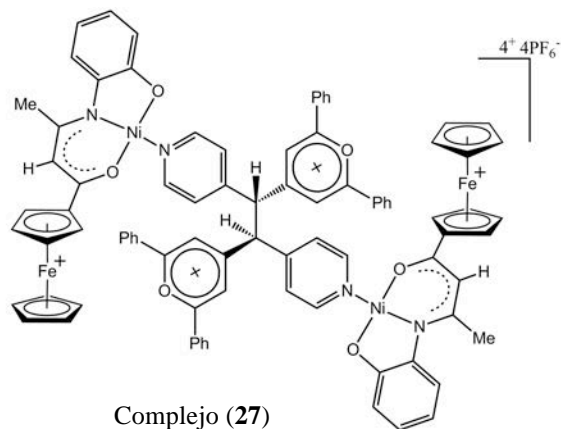
Complejo (24)



Complejo (25)



Complejo (26)



Complejo (27)

Abreviaturas utilizadas

- ONL-2:** Óptica no-lineal de segundo orden
- SHG:** Second-harmonic generation
- EFISH:** *Electric-Field-Induced Second Harmonic generation*
- HLS:** *Harmonic Light Scattering*
- DCM:** diclorometano
- DMSO:** dimetilsulfoxido
- THF:** tetrahidrofurano
- TEA:** trietilamina
- TLC:** cromatografía en placa fina (thin layer chromatography)
- Fc:** ferrocenil, [$\eta^5\text{-Cp-Fe-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}$]
- 4-4'-bipy:** 4,4'-bipiridina
- 4-t-Bu:** 4-terc-Butil
- RMN:** Resonancia Magnética Nuclear
- br:** ancho (broad)
- s:** singulete (singlet)
- d:** doblete (doublet)
- t:** triplete (triplet)
- q:** cuartete (quartet)
- m:** medio (medium)
- s:** fuerte (strong)
- w:** débil (weak)
- COSY:** correlation spectroscopy, $^1\text{H-}^1\text{H}$
- HMQC:** heteronuclear multiple quantum coherence, $^1\text{H-}^{13}\text{C}$
- HMBC:** heteronuclear multiple bond coherence, $^1\text{H-}^{13}\text{C}$
- FT-IR:** Fourier transform infrared spectroscopy
- ORTEP:** Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
- D-ONO:** ligando base de Schiff ONO electro-donante
- A-ONO:** ligando base de Schiff ONO electro-aceptor

CAPÍTULO 1. Introducción

1. Introducción.

En la última década se han diseñado y sintetizado, con mucho interés, materiales moleculares que exhiben respuestas ópticas no-lineales de segundo orden (ONL-2) en virtud de los nuevos fenómenos que han conducido a aplicaciones en la emergente tecnología optoelectrónica,¹⁻⁸ entre las que destacan la fabricación de procesadores ópticos de señales, generadores de nuevas frecuencias laser e interruptores ópticos.^{1,3-7,9-13}

El efecto no-lineal de segundo-orden está directamente correlacionado con la hiperpolarizabilidad cuadrática β . El momento dipolar μ inducido en una molécula por un campo eléctrico externo de alta intensidad E puede expresarse por la ecuación 1:

$$\mu = \alpha \cdot E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (1)$$

donde α representa la polarizabilidad lineal y β y γ son la primera y segunda hiperpolarizabilidad, respectivamente.^{7,14,15}

El coeficiente β gobierna la magnitud de la respuesta de segundo orden y desaparece en un medio centrosimétrico, β es el responsable de la respuesta óptica no-lineal de segundo orden en las moléculas conocidas como cromóforos *push-pull* (orgánicos o inorgánicos). Las propiedades ópticas no-lineales de compuestos de coordinación como los que se presentan en las figuras 1.1-1.4 dependen de este valor de tensor, en particular del β_{vec} (que es la proyección de β_{tot} , la parte vectorial de β , a lo largo del momento dipolar del estado fundamental de la molécula, μ_g) de estos materiales. Estos valores se ven aumentados para este tipo de compuestos al ser sustituidos con grupos fuertemente dadores y aceptores de densidad electrónica situados a lo largo del eje X o Y según el diseño molecular (ver Figura 1.1, página 32).

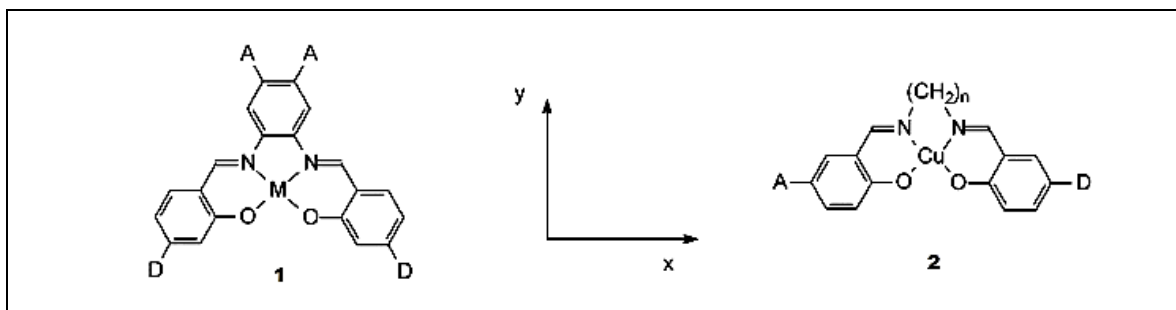


Figura 1.1 Ejes en los que se sitúan los grupos dadores (D) y aceptores (A) en un cromóforo dipolar *push-pull*, basado en complejos base de Schiff (donde M es Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} y n es 2 o 3).^{15,16}

La determinación experimental de β en moléculas dipolares puede ser realizada usando el método EFISH (*Electric-Field-Induced Second Harmonic generation*)^{17,18} que consiste en la ruptura de la centrosimetría de la disolución del cromóforo por una orientación de las moléculas mediante un pulso eléctrico de alto voltaje. Esta técnica proporciona información directa sobre las propiedades ONL-2 moleculares a través de la ecuación 2:

$$\gamma_{\text{EFISH}} = (\mu\beta_{\text{EFISH}}/5kT) + \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$$

Donde $\mu\beta_{\text{EFISH}}/5kT$ es la contribución de orientación dipolar a la no-linealidad molecular, y $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ es la hiperpolarizabilidad de tercer orden a una frecuencia de luz incidente ω , que es una contribución puramente electrónica a γ_{EFISH} . Además, μ su momento dipolar, y β_{EFISH} la proyección vectorial del primer tensor hiperpolarizabilidad a lo largo de la dirección del dipolo. Despreciando la contribución de tercer orden, β_{EFISH} puede entonces ser evaluado.¹⁹ El momento dipolar del estado fundamental puede ser medido independientemente por el método clásico basado en la ley de Guggenheim.²⁰ La modelación de la dispersión de β para un sistema de dos niveles de acuerdo a la ecuación 3 nos permite extraer el valor de hiperpolarizabilidad independiente de la frecuencia, denominado $\beta_{(0)}$.^{21,22}

$$\beta_{(0)} = 3e^2\hbar^2/2mW^3 \cdot F(W, \omega) f \Delta\mu \quad (3)$$

Con respecto a la ecuación 3, W es la energía de la transición de transferencia de carga, ω la frecuencia fundamental, f la fuerza del oscilador de la banda de transferencia de carga, $\Delta\mu = \mu_{exc} - \mu_g$, la diferencia entre los momentos dipolares en el estado excitado y el estado fundamental, y F el factor de dispersión.

Por otro lado, la determinación experimental de hiperpolarizabilidad (β) puede ser llevada a cabo por el método *Hyper-Raleigh Scattering* (HRS), llamado también *Harmonic Light Scattering* (HLS).^{2,23} Esta es una técnica única para medir moléculas no-dipolares y/o iónicas. Para tales moléculas el experimento EFISH no es posible dado que requiere especies no-cargadas y un momento dipolar en el estado fundamental diferente de cero. El método HRS está basado en una dispersión incoherente del segundo armónico originado de la fluctuación de los dipolos microscópicos ópticamente inducidos. La respuesta armónica HRS puede ser expresada por la ecuación 4, donde $I^{2\omega}$ es la intensidad del segundo armónico (SHG) disperso generado, I^ω es la intensidad de la onda fundamental, G es el factor geométrico de corrección de campo, N_1 (N_2) es la densidad molecular del soluto (solvente) y $\langle\beta_1^2\rangle$ ($\langle\beta_2^2\rangle$) es el promedio orientacional del cuadrado de la primera hiperpolarizabilidad del soluto (solvente).²³

$$I^{2\omega} = G(N_1\langle\beta_1^2\rangle + N_2\langle\beta_2^2\rangle)(I^\omega)^2 \quad (4)$$

La técnica HLS nos permite también determinar los componentes individuales del tensor β .²⁴ En el caso de moléculas no-dipolares, la hiperpolarizabilidad estática $\beta_{(0)}$ a frecuencia-cero puede ser calculada usando el modelo de dos-estados.²

En un comienzo, los esfuerzos de los investigadores se centraron en el desarrollo de sistemas puramente orgánicos que presentaran respuesta ONL-2, debido a su alta estabilidad térmica, con el fin de utilizarlos en la fabricación de dispositivos

optoelectrónicos, por su buena capacidad de formar dispositivos de película delgada, y mejorada respuesta ONL-2 no resonante.^{4,10,24}

Actualmente existe gran interés por diseñar complejos metálicos con respuesta ONL-2, debido a que estos ofrecen una amplia variedad de estructuras, una alta estabilidad térmica y al aire, y una diversidad de propiedades electrónicas en virtud de la coordinación del o los centro(s) metálico(s).^{7,11,14,15,18,19,25} Además, en la literatura se reporta que compuestos organometálicos e inorgánicos exhiben una actividad ONL-2 muy superior a sus análogos puramente orgánicos, debido a diversos factores, algunos de estos son: mayor variedad de la geometría en torno al metal y transiciones de transferencia de carga a baja energía.^{7,11,22}

En trabajos actuales se puede encontrar gran cantidad de nuevos diseños sobre compuestos de coordinación termoestables y no-centrosimétricos con respuesta ONL de segundo orden.¹⁴ Estos se focalizan en la síntesis, caracterización, propiedades solvatocrómicas, espectroscopía óptica lineal, y respuesta ONL de segundo orden del compuesto frente a un campo inducido de segundo armónico (EFISH).^{12,13,18,19,22}

En este contexto, en la década pasada se estudiaron complejos derivados de ligandos base de Schiff simétricos tipo N_2O_2 (ver figura 1.2, página 35) preparados a partir de derivados del salicilaldehído y la diamina correspondiente (relación, 2:1). Estos compuestos mostraron una eficiente actividad ONL-2,^{7,11,15,16,22,25-28} por lo que aumentó el interés en el estudio de tales sistemas. Este interés particular se debe a que (i) su preparación es sencilla y accesible, utilizando distintos derivados de salicilaldehído y diaminas (salen y salophen), (ii) poseen gran estabilidad térmica, (iii) el centro de coordinación constituye un puente rígido debido a la acción del metal que a su vez puede actuar como agente de comunicación (*closed-shell* vs *open-shell*) según su naturaleza electrónica^{11,22,27} y (iv) la presencia de fenómenos de transferencia de carga (CT) a baja energía.^{15,22,25} En tales compuestos, la coordinación del metal conduce a la formación de sistemas geoméricamente contraídos,

generalmente plano-cuadrados, que mejora la comunicación electrónica del complejo base de Schiff resultante, en comparación con la de sus ligandos orgánicos libres.²⁵

Sin embargo, el carácter simétrico de estos complejos base de Schiff tetradentados N_2O_2 , "los bien conocidos complejos clásicos de bases de Schiff",²⁹ impone ciertas restricciones a la modificación de la geometría y, en consecuencia, a las estructuras electrónicas para mejorar la respuesta ONL-2. Como resultado de esta limitación, se han propuesto nuevas estrategias sintéticas con el fin de preparar complejos derivados de ligandos base de Schiff asimétricos tridentados y tetradentados a través de reacciones *template* o *one-pot*.^{15,25,28,30-34}

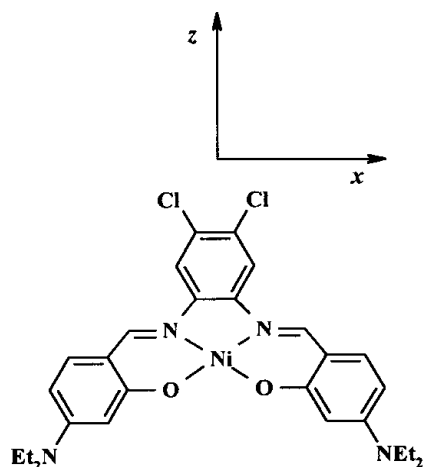


Figura 1.2. Complejo Simétrico bis(salicilidenaldiminato) de Niquel(II).¹⁶

En los últimos años, ligandos base de Schiff tipo N_2O_2 tetradentados asimétricos (ver figura 1.3, página 36) se utilizan como: catalizadores sobre soporte,³⁵ cromóforos en procesos fotoquímicos tales como óptica no lineal,^{22,25,26} quelantes sobre sustratos para incorporar iones metálicos en macromoléculas y polímeros,^{36,37} o para fines de extracción,³⁸

soportes para superestructuras dendríticas (G_0)³⁹ y como bloques de construcción para macromoléculas auto-ensamblables.⁴⁰ A través de la pérdida de los protones de grupos NH (enamina) e hidroxilo, estos ligandos asimétricos N_2O_2 han sido utilizados para formar complejos de tipo Werner neutros con iones metálicos divalentes. Una gran cantidad de trabajo se dirige por tanto hacia las propiedades espectroscópicas y estructurales de estos compuestos de coordinación.^{11,15,25–27,31,38}

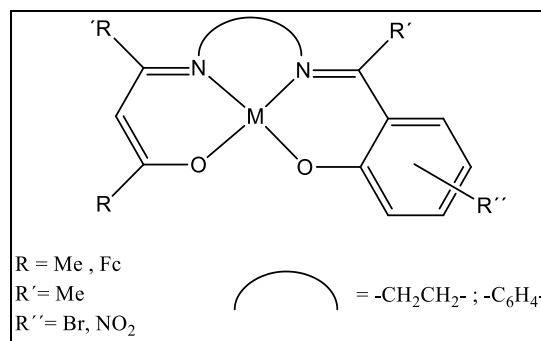


Figura 1.3. Complejo base Schiff asimétrico derivado de un ligando tipo ONNO.

Estos nuevos materiales moleculares exhiben altas respuestas ONL de segundo orden.¹³ Este propósito, aplicado con éxito, ha permitido, por ejemplo, el acoplamiento de la unidad ferrocenilo a ligandos asimétricos N_2O_2 obteniendo complejos con buena estabilidad térmica y fotoquímica,²⁵ capacidad donante excelente,^{41,42} propiedades redox^{43,44}, y atractivas propiedades ONL-2.^{25,34}

Por otra parte, se ha desarrollado un enfoque que utiliza las ventajas de unidades tales como: $-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})$ y $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^+$, proporcionando estabilidad química y térmica, estructura tridimensional, y propiedades aromáticas, a entidades moleculares heterotrinucleares π -conjugadas asimétricas donante-aceptor derivadas de ligandos base de Schiff (ver Figura 1.4, página 37).^{25,30,34}

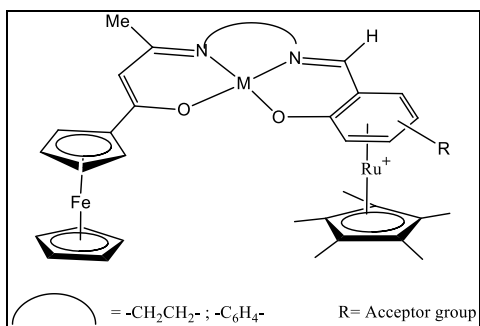


Figura 1.4: Complejo base de Schiff asimétrico sustituido por $-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})$ y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)]^+$

Finalmente podemos agregar que esta revisión bibliográfica demuestra la versatilidad y potencialidad de los complejos derivados de ligandos base de Schiff así como la vigencia de estos compuestos de coordinación en la investigación y desarrollo de diversas áreas de la Química y la Tecnología. A continuación, se tratarán en detalle los complejos derivados de ligandos base de Schiff tridentados, piezas claves en el desarrollo de esta tesis doctoral.

El creciente interés por estudiar las propiedades ópticas no lineales de segundo orden de los compuestos de coordinación descritos anteriormente, se debe a que estos presentan una característica común entre ellos, la bien conocida estructura D- π -A que constituye un sistema polarizable.¹¹ Estas entidades están compuestas por grupos dadores de electrones (D) y grupos aceptores de electrones (A) conectados a través de un puente π -conjugado, rol que cumple activamente el centro metálico al tener una configuración “d” que lo ayuda a actuar como puente entre grupos D y A, y presentar transiciones de transferencia de carga (CT) a una baja energía.²²

Teniendo en cuenta este tipo de sistemas en donde la base de Schiff actúa como centro de coordinación y puente en el complejo sustituido por grupos D y A, se pueden diseñar nuevos cromóforos dipolares *push-pull*, en donde complejos derivados de ligandos base de Schiff tridentados tipo ONY (ver figura 1.5^a, página 39) electro-donantes y aceptores, son conectados a través de *spacers* bidentados que son enlazados al cuarto sitio de coordinación del complejo tridentado correspondiente (ver figura R1, página 25) formando entidades moleculares en que el puente está constituido por dos centros metálicos y un ligando ambidentado (*spacer*), conectado un complejo dador y a otro aceptor de electrones. Estos sistemas se detallan en el Capítulo 6.

Una vía altamente conveniente para sintetizar complejos metálicos asimétricos tridentados derivados de ligandos base de Schiff es el diseño de bloques de construcción resultantes de la mono-condensación de un grupo amino y un grupo carbonilo, formando un enlace (-C=N-) conocido comúnmente como imina.⁴⁵ De esta manera surge el interés por sintetizar nuevos ligandos conocidos como hemi-ligandos o *half-units* (figura 1.5^a, página 39).^{30,46,47}

El primer ligando base de Schiff tridentado se sintetizó al comienzo de la década de 1980 mediante la reacción de mono-condensación de 2,4-pentanediona con 1,2-diaminoetano.⁴⁸ Esta reacción condujo a la formación y el aislamiento del ligando tridentado estable ONN asimétrico 7-amino-4-metil-5-aza-3-hepten-2-ona, formulado como $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Esta molécula posee su contraparte organometálica en donde está presente la unidad ferrocenilo, siempre interesante de estudiar debido a su capacidad de entregar nuevas propiedades a las moléculas con las que está acoplado. La molécula $\text{Fc}-(\text{C}=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ($\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$) se preparó durante la misma década,⁴⁹ y fue caracterizada estructuralmente por nuestro Laboratorio de Química Inorgánica casi veinte años más tarde.³² Al mismo tiempo, el laboratorio también reportó la

síntesis y la estructura cristalina por difracción de rayos-X de monocristal del metalo-ligando ONN sintetizado a partir de la mono-condensación de 1-ferrocenoil-1,3-butanodiona y 1,2-fenilendiamina.⁴⁶

A mediados de la década del 2000 se reportó también la síntesis de metalo-ligandos tridentados con los siguientes hetero-átomos donantes: ONS,⁵⁰ ONO⁵¹ y ONN⁵², a través de la mono-condensación de 1-ferrocenoil-1,3-butanodiona con S-benzilditiocarbazato, 2-aminoetanol o hidroxilanilinas y 2-(aminometil)piridina, respectivamente. Muy recientemente, un nuevo tipo de metalo-ligando tridentado de fórmula $\text{Fc-C(=O)CH=C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, que existe exclusivamente en la forma tautomérica ferrocenil-enaminona en solución y en el estado sólido, ha sido sintetizado por nuestro laboratorio.⁴⁷

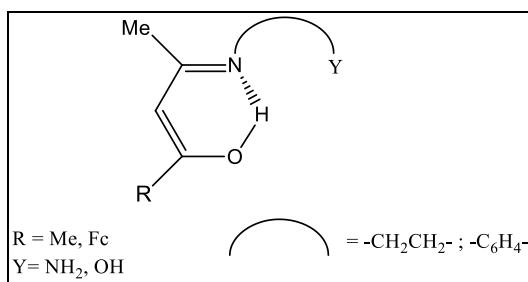


Figura 1.5a. Ligando base de Schiff tridentado asimétrico (*Half Unit*) tipo ONY.

Estos compuestos, estructuralmente caracterizados se pueden sintetizar sin dificultad utilizando un equipamiento estándar de laboratorio, materias primas poco costosas y fácilmente disponibles. Esto abre sin duda una puerta para el uso de estos ligandos tridentados asimétricos (figura 1.5^a, página 39) como elemento versátil en química organometálica y de coordinación.^{46,47}

Los compuestos orgánicos y organometálicos, mono-condensados, descritos anteriormente se referencian como "*half-unit*" o "hemi-ligando," pueden existir disolución como una mezcla de las formas tautoméricas ceto-amina (enaminona) y ceto-imina (iminona).⁴⁶ Estos ligandos podrían, por tanto, servir como ligandos quelantes de metales de transición con potenciales aplicaciones en catálisis.^{47,53,54}

Ahora bien, la reacción de salicilaldehído con una diamina primaria, tal como la 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano y *o*-fenilendiamina, conduce fácilmente a las bien conocidas bases de Schiff simétricas tetradentadas, denominadas genéricamente bis(salicylaldiminato) derivados: H₂salen, H₂saltn y H₂salophen,²⁹ (Figura 1.1, página 32), aunque en los últimos años, ciertos ligandos tridentados derivados de salicilaldehídos pueden obtenerse a través de síntesis de tipo *template*, formando el complejo metálico correspondiente.¹⁵ El grupo amino libre coordinado en este tipo de complejos se puede funcionalizar adicionalmente y podrían ser, por lo tanto, los materiales de partida para la síntesis de nuevas unidades asimétricas derivadas.³¹

Un importante avance en esta dirección es la realizada por el grupo de trabajo de Rigamonti *et al.*, quienes obtuvieron complejos base de Schiff tetracoordinados mediante una mono-condensación de salicilaldehídos con etilendiamina, en presencia de piridina como ligando auxiliar en una reacción *one-pot* a temperatura ambiente (ver figura 1.5b, página 41)¹⁵. Esta metodología es muy conveniente para obtener complejos iónicos que pueden servir como bloques de construcción ya que este grupo de investigación ha demostrado que bajo estas condiciones la piridina puede actuar como un ligando lábil facilitando su intercambio por ejemplo con el *spacer* ambidentado pirazina y así obtener un complejo tridentado capaz de coordinarse con un complejo distinto y de esta manera obtener una nueva especie molecular.

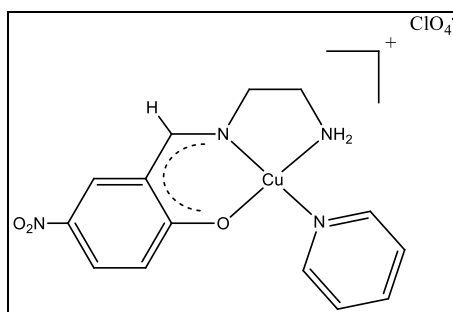


Figura 1.5b. Complejo iónico base de Schiff tridentado asimétrico tipo ONN.

Los estudios sobre los complejos de metales de transición que contienen un ligando base de Schiff tridentado y un ligando auxiliar ocupando el cuarto sitio de coordinación del centro metálico, se han enfocado en la determinación de las estructuras cristalinas y moleculares, el comportamiento electroquímico y las características espectroscópicas. Desafortunadamente, los estudios llevados a cabo en magnetismo y ONL de segundo orden son más bien escasos. El último reporte muestra un ejemplo excepcional de complejos mononucleares asimétricos y acéntricos de Cu^{II} y Pd^{II} que contienen ligandos tridentados tipo ONO con piridina como ligando auxiliar, y que exhiben una alta actividad ONL-2 (EFISH, con valores $\mu\beta$ hasta 3000×10^{-48} esu, longitud de onda incidente $1.907 \mu\text{m}$).⁵⁵

Cálculos teóricos de nivel DFT se han empleado para investigar las propiedades ONL de segundo orden de complejos base de Schiff.^{11,14,15,25} Los resultados muestran que estas propiedades son intensamente sensibles al intercambio de los grupos donantes y aceptores debido a las diferencias de la extensión de la separación de cargas y los procesos de transferencia de carga intra-ligando (ILCT).²²

En esta misma línea, un reporte destacable es el elaborado por Costes *et al.* en el año 2005, en donde se describen sistemas que presentan una respuesta ONL de segundo orden considerable (EFISH y $\mu\beta =$ hasta 30×10^{-30} esu) (ver figura 1.6, página 42)¹⁴, donde, los complejos tienen un potencial efecto *switch*, propiedad buscada por los investigadores en la actualidad para este tipo de cromóforos.¹⁸

Finalmente, la presencia de un ligando auxiliar lábil en la cuarta vacante de coordinación de los centros metálicos podría favorecer sus propiedades catalíticas.³⁵

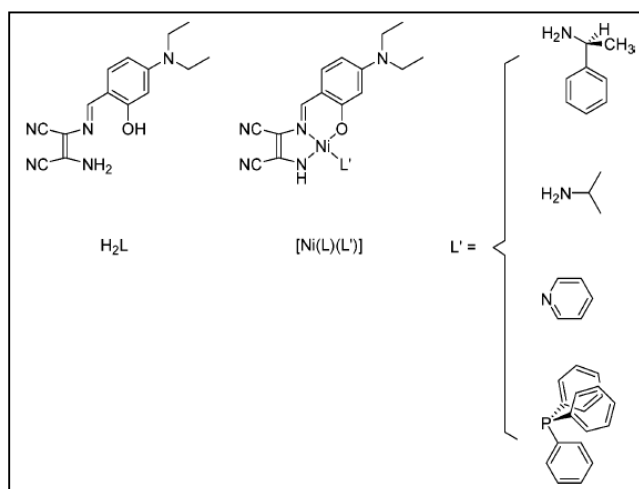


Figura 1.6. Ligando base de Schiff tipo ONN y complejos de Niquel(II) derivados reportados por J.-P. Costes y colaboradores.¹⁴

CAPÍTULO 2. Estado del Arte, Hipótesis y Objetivos de este trabajo.

2.1. Estado del arte.

(1) En los últimos años, se han podido sintetizar complejos de metales de transición derivados de ligandos base de Schiff que pertenecen a la familia de las moléculas conocidas como cromóforos dipolares *push-pull*. Según los reportes el centro metálico constituyente de estos sistemas regula la respuesta ONL de segundo orden de estos cromóforos dipolares. Sobre lo anterior, se ha reportado que estos complejos tienden a formar geometrías planares lo que aporta a la respuesta ONL-2²² al constituir un puente eficiente entre grupos dadores y aceptores de electrones. Además, es importante destacar que para sistemas de capa abierta como Cu^{II} (d^9) y Co^{II} (d^7), se observa una respuesta ONL-2 aumentada por tres y ocho veces, respectivamente, en comparación con sistemas análogos de capa cerrada, tal como el ión Ni^{II} (d^8).⁵⁶

(2) Cromóforos organometálicos *push-pull*, que consisten en puentes aromáticos nitrogenados conjugados que comunican fragmentos dadores y aceptores de electrones, han sido estudiados en función del largo del puente demostrando un aumento considerable en la respuesta ONL de segundo orden proporcional al aumento del largo del puente conjugado y el efecto del grupo electro-donante y electro-aceptor.²¹

(3) En la literatura se reportan complejos de metales de transición derivados de ligandos tridentados base de Schiff tipo ONY (donde Y= O, S o N), que se conectan entre sí a través de *spacers* como 4,4'-bipiridina, N_3^- y SCN^- . Una gran cantidad de *reviews* reportan detalladamente información sobre el uso de estos *spacers* en la química de coordination de dímeros y polímeros.^{57,58} Sin embargo, es importante destacar que sólo fue posible encontrar en la literatura reportes que constituían dímeros simétricos, es decir, entidades constituidas por dos complejos tridentados ONY comunicados por un *spacer*, resultando en una molécula simétrica. Esta problemática sintética se puede solucionar mediante la implementación de metodologías que se pueden encontrar en la literatura, en donde bajo las condiciones adecuadas es posible aislar el complejo tridentado ONY en donde el *spacer* se encuentra mono-coordinado, dejando un hetero-átomo disponible para coordinarse con otro

bloque de construcción tridentado ONY⁵⁹ y constituir sistemas asimétricos como los que se propone en esta tesis doctoral.

(4) Asimismo, en los últimos años se ha demostrado que no sólo es posible obtener aductos en una dimensión, ya que en numerosas publicaciones se reporta que el uso de *spacers* puede llevar a la formación de sistemas en 2D y 3D.^{60,61} Estas estructuras moleculares se pueden conseguir en forma de cristales gracias a las interacciones intermoleculares M-O, M- π , etc. Además, en algunos casos, se puede modular el tipo de sistema cristalino obtenido mediante el cambio de los solventes de cristalización. Sin embargo, no es posible predecir en forma certera el grupo espacial que presentarán los cristales de estos aductos, existiendo la posibilidad de obtener moléculas con baja respuesta ONL-2 en el estado sólido, como también, la posibilidad de lograr obtener aductos cristalizados en forma no-centrosimétrica y con una alta eficiencia en su respuesta ONL-2 en estado sólido.

(5) Por otra parte, recientemente se ha reportado una metodología para determinar experimentalmente el valor del momento dipolar de una molécula diseñada para ser utilizada como cromóforo dipolar *push-pull*. Esta se basa en un estudio detallado del solvatocromismo de estas entidades moleculares basado en el análisis de sus espectros UV-vis.^{14,15} Lo que permite realizar un estudio de las respuestas ONL-2 de complejos de metales de transición a través del método EFISH.²

Teniendo presente los antecedentes anteriores, se propusieron las siguientes hipótesis que iniciaron este trabajo de investigación:

2.2. Hipótesis:

(1) La incorporación de grupos fuertemente dadores de electrones tales como el: $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{-}$ y $4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-}$ en la estructura del ligando asimétrico tridentado ONO utilizado como bloque de construcción (*half-unit*) y la incorporación de un grupo fuertemente aceptor de electrones, tal como -NO_2 , en la estructura del ligando tridentado ONO correspondiente al segundo bloque de construcción y la posterior conexión de ambos a través de un *spacer* conjugado “S” coordinando ambos centros metálicos M^{II} , debiera producir una fuerte hiperpolarizabilidad cuadrática (β) en el estado fundamental de los cromóforos dipolares *push-pull* tipo **1** resultantes (aductos), incrementando ostensiblemente la respuesta ONL de segundo orden de estos materiales moleculares en relación a los reportados hasta la fecha. Además, de acuerdo con la naturaleza asimétrica de ambos tipos de estructuras moleculares presentadas, estas deben exhibir una respuesta ONL de segundo orden sustancialmente mejorada como consecuencia de una gran diferencia entre el momento dipolar del estado fundamental y la del estado excitado a través del *spacer* conjugado. La variedad de características electrónicas que presentan los centros de coordinación de los compuestos propuestos, constituidos por iones $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{d}^8)$ y $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{d}^9)$ que comunican a estos dos fragmentos *push-pull*, deberían proporcionar las condiciones adecuadas para aumentar la respuesta ONL-2 directa de estos Aductos dipolares del tipo **1** (ver Figura R1, página 25).

(2) El incremento de la distancia entre unidades dadoras y aceptoras de electrones en cada cromóforo dipolar *push-pull* (tipo **1**) debiera traducirse en un aumento en la respuesta ONL de segundo orden de estas entidades moleculares resultantes²¹ (ver figura R1, página 25).

(3) El diseño de cromóforos dipolares *push-pull* tipo **1**, permitiría obtener entidades moleculares capaces de constituir sistemas cristalinos con una mayor asimetría en relación a los reportados en la literatura, debido a la conexión entre dos bloques de construcción que poseen menos simetría entre sí (ver figura R1, página 25), además de contribuir a las

interacciones supra-moleculares entre cromóforos constituyentes de un cristal dejando abierta la posibilidad de formar sistemas 1, 2 y 3D lo que incrementaría la respuesta ONL de segundo orden.

(4) El uso del ligando auxiliar electro-activo *pyridyl-pyran*⁶² para la obtención de nuevos complejos asimétricos electro-donantes ONO derivados de los ligandos (1) y (2), permitiría obtener una respuesta ONL-2 modulada (*switch*) a través de la oxidación y la reducción del fragmento *methylenepyran*⁶²⁻⁶⁴, obteniendo un sistema que puede ser dimerizado y posteriormente volver a su forma original (ver figura R1, página 25).

2.3. Objetivos

2.3.1. General:

(1) Estudiar los cromóforos dipolares *push-pull*, correspondientes a complejos derivados de ligandos base de Schiff tipo ONO asimétricos y centros de Ni^{II} y Cu^{II}, conectados a través de un *spacers*, *S* (tipo 1) y complejos electro-activos de fórmula [{D-ONO}M^{II}{Py-pyran}] (tipo 2). Estos cromóforos debieran exhibir respuestas ONL-2 directas y modulables ostensiblemente mayores que las que presentan complejos base de Schiff asimétricos tri- y tetradentados hasta ahora reportados, en los que el puente que une los fragmentos dadores y aceptores de la molécula es el centro metálico.^{15,16,25,34}

2.3.2. Específicos:

(1) Sintetizar y caracterizar ligandos precursores ONO electro- donantes y aceptores, según metodologías reportadas en la literatura.^{46,48-52}

- (2) Sintetizar y caracterizar complejos plano cuadrados ONO, de formula general $[\{ \text{D-ONO} \} \text{M}^{\text{II}} \{ \text{Py-R} \}]$, derivados de los ligandos (1), (2) y (3) utilizando piridinas apropiadamente funcionalizadas como ligandos auxiliares.
- (3) Determinar las propiedades espectroscópicas (UV-Vis), electroquímicas (voltametría cíclica) y las estructuras cristalinas y moleculares de Ligandos ONO electro-donantes y aceptores y sus correspondientes complejos ONO de Ni^{II} y Cu^{II} .
- (4) Sintetizar y caracterizar cromóforos dipolares *push-pull* del tipo 1, derivados de ligandos (ONO) asimétricos conteniendo un *spacer* que conecta ambos centros metalicos.
- (5) Sintetizar y caracterizar cromóforos Switch del tipo 2, obtenidos a través de coordinación de centros de Ni^{II} y Cu^{II} a ligandos ONO electro-donantes y *pyridyl-pyran*⁶² como ligando auxiliar electro-activo.
- (6) Determinar las respuestas ONL de segundo orden a través de las técnicas de Polvo de Kurtz-Perry o hiperdispersión de Rayleigh (HRS), según corresponda. (Ver sección Capítulo 3) de cromóforos dipolares del tipo *push-pull* (1 y 2).

CAPÍTULO 3. Métodos Experimentales

3.1 *Materiales.*

Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo bajo atmosfera de Nitrógeno o Argón usando la técnica Schlenk. Los solventes fueron secados y destilados de acuerdo a procedimientos establecidos en la literatura. Acetilferroceno, 4-metoxyacetofenona, *tert*-butóxido de potasio, 2-aminofenol, 4-nitro-2-aminofenol, piridina, 4-*tert*-butilpiridina, 4-yodopiridina, clorhidrato de 4-etinilpiridina, acetato de etilo (99%), nitrato de níquel(II) hexahidrato, nitrato de cobalto(II) hexahidrato y nitrato de cobre(II) trihidrato fueron comprados en Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin previa purificación. Los precursores 1-ferrocenil-1,3-butanodiona (**P1**),³⁰ 1-(4-metoxifenil)-1,3-butanodiona (**P2**)⁶⁵ y *Pyridyl-Pyran*,⁶² fueron sintetizados de acuerdo a procedimientos reportados previamente en la literatura.

3.2 *Caracterización e Instrumentación.*

Los espectros FT-IR en estado sólido fueron registrados en un Perkin-Elmer, Model Spectrum One, FT-IR spectrophotometer utilizando discos de KBr en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹. Los espectros electrónicos fueron obtenidos con un Thermo Scientific, Helios Omega, spectrophotometer utilizando soluciones 1x10⁻⁵M de cada compuesto en diclorometano. Los espectros RMN 1D y 2D fueron registrados utilizando un Bruker Avance 400 Digital o un Avance 500 Instruments (Université de Rennes 1). Todos los espectros RMN se reportan en partes por millón (ppm, δ) relativas al tetrametilsilano (Me₄Si), usado como referencia interna estándar en el solvente deuterado empleado en la resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C. Las constantes de acoplamiento (*J*) están reportadas en Hertz (Hz), y la integración es reportada en número de protones. Todas las asignaciones de desplazamiento químico realizadas en los espectros RMN de ¹H y ¹³C están respaldadas por datos obtenidos desde los experimentos RMN-2D: ¹H-¹H (COSY), ¹H-¹³C (HMQC) y ¹H-¹³C (HMBC) y la asignación de cada espectro fue realizada de acuerdo a la numeración indicada del ORTEP correspondiente a cada compuesto. La

espectroscopia de masa de alta resolución con ionización de electro-spray (ESI-MS) fue realizada en el Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO, Rennes) en un MS/MS ZabSpec TOF Micromass spectrometer (4 kV). Poli(etilenglicol) (PEG) y diclorometano fueron usados como referencia interna y solvente, respectivamente. El análisis elemental de todos los compuestos fue realizado en un Thermo-FINNIGAN Flash EA 1112 CHNS/O analyzer por el servicio de microanálisis de el CRMPO de la Université de Rennes 1, Francia. Las medidas de voltametría cíclica (VC) fueron realizadas usando un Potenciostato Radiometer Analytical model PGZ 100 all-in-one, empleando un montaje estándar de tres electrodos, donde: el electrodo de trabajo es un disco de platino, el electrodo auxiliar es un alambre de platino y el electrodo de referencia es Ag/AgCl saturado o Ag/Ag⁺ no acuoso. En cada experimento se utilizo una concentración 1.0 mM y 0.1M en DCM del compuesto en estudio y electrolito soporte n-Bu₄N⁺PF₆⁻, respectivamente. El voltamograma cíclico de cada compuesto fue registrado a diferentes velocidades de barrido desde 50 hasta 150 mVs⁻¹; bajo estas condiciones experimentales el par redox ferroceno/ferricinio, fue utilizado como referencia interna para las medidas de potencial, registrándose un potencial de onda media $E_{1/2} = 0.57\text{V}$ ($\Delta E_p = 22\text{ mV}$), donde $E_{1/2}$ es definido como igual a $(E_{pa} + E_{pc})/2$, donde E_{pa} y E_{pc} son potencial anódico y catódico, respectivamente. Los puntos de fusión para cada molécula fueron determinados en un Kofler Bristoline utilizando muestras de cristal o polvo microcristalino.

3.3 Determinación de estructuras cristalinas mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Todos los datos cristalográficos y experimentales obtenidos para cada compuesto están documentados en la sección Anexos. Los datos de intensidad fueron colectados en un difractómetro APEXII, Bruker-AXS, utilizando una fuente de radiación de Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å), equipado con un detector bidimensional CCD a una temperatura de 150(2)K. Mono-cristales apropiados de cada compuesto fueron adheridos sobre aceite Paratone-N® y montados sobre un goniómetro Kaptan. Las difracciones fueron realizadas bajo flujo de nitrógeno líquido. Los patrones de difracción fueron integrados usando el paquete *SAINT*,⁶⁶ y se les aplicó una corrección por absorción usando *SABADS*.⁶⁷ Todas las estructuras fueron resueltas por métodos directos usando el programa *SIR97*,⁶⁸ y luego refinadas por el método de mínimos cuadrados basados en F^2 (*SHELXL-97*),⁶⁹ con la asistencia del programa *WINGX*.⁷⁰ En el caso del ligando (**2**) la contribución del solvente al desorden de la estructura fue estimada siguiendo el algoritmo *BYPASS*,⁷¹ implementado como la opción *SQUEEZE* en *PLATON*.⁷² Un nuevo grupo de datos, libre de la contribución del solvente, fue usado luego en el refinamiento final. Todos los átomos distintos del hidrógeno fueron refinados en función de los parámetros de desplazamientos anisotrópicos. Los átomos H fueron finalmente incluidos como posiciones calculadas. Las vistas ORTEP para cada compuesto fueron dibujadas utilizando el software *OLEX2*.⁷³ Todas las estructuras cristalinas fueron resueltas en el Institut de Science Chimiques de Rennes de la Université de Rennes 1.

3.4 Determinación de la respuesta ONL-2 mediante Hyper Raleigh Scattering (HRS).

Las respuestas ópticas no-lineales de segundo orden (ONL-2) de los compuestos que se incluyen en esta tesis doctoral, fueron determinadas en el Laboratoire de photonique quantique et moléculaire (LPQM) de la Ecole Normale Supérieure de Cachan (CNRS-ENS), Cachan, Francia. Para esta determinación se utilizó la técnica *Hyper-Raleigh Scattering* (HRS),^{23,25,34} que permite registrar la hiperpolarizabilidad β de un compuesto en disolución. La técnica HRS se basa en la emisión de un rayo fundamental de $1.91 \mu\text{m}$ producido bajo condiciones de alta presión (30 bar), en una celda de 0,5 m de largo que es expuesto al bombardeo de un laser de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ operado a $1.06 \mu\text{m}$ que permite obtener pulsos de 15 ns con un ciclo de repetición de 10 Hz. El rayo Raman emitido de $1.91 \mu\text{m}$ se recoge con un ángulo de incidencia de 45° utilizando espejos dicróicos, con la finalidad de eliminar el bombardeo de la fracción residual de $1.06 \mu\text{m}$. La referencia utilizada comúnmente para realizar medidas con la técnica HRS, es una disolución del tinte comercial etil-violeta, preparada a una concentración del orden 10^{-2} M. El valor de hiperpolarizabilidad de esta referencia fue previamente calibrado para el rayo fundamental de $1.91 \mu\text{m}$ usando como referencia interna un cristal de *n*-4-nitrofenil-prolinol (NPP). El valor de β estándar obtenido para el etil-violeta fue 170×10^{-30} esu. Los fotones utilizados en la técnica HRS a 955 nm fueron enfocados en un fotomultiplicador Hamamatsu R632-01 utilizando dos lentes recolectores. El rayo de referencia fue colectado con un ángulo de incidencia de 45° por un espejo enfocado sobre un cristal de NPP. La variación de intensidad de la dispersión del segundo armónico (SHG) generada por la disolución de cada muestra fue registrada por un detector conectado al Pc (*Personal Computer*) como una función de la señal de referencia del segundo armónico, proporcionado por el NPP (micro-cristales). Ambas señales escalan como el cuadrado de la intensidad fundamental entrante. Los valores de β se infieren a partir de la pendiente de las líneas resultantes. La siguiente figura muestra un esquema simplificado del montaje utilizado para medir la respuesta ONL-2 mediante la técnica HRS.

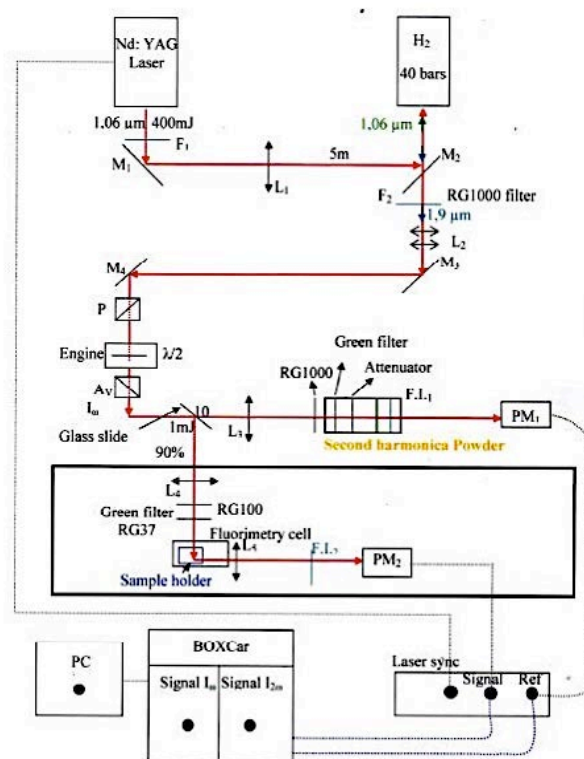


Figura 3.1. Diagrama del montaje utilizado para medir la respuesta ONL-2, mediante la técnica *Hyper-Rayleigh Light Scattering* (HRS).

3.5 Determinación de respuesta ONL-2 en estado sólido mediante polvo de Kurtz-Perry.

Se utilizó la técnica del polvo de Kurtz-Perry para registrar la respuesta ONL-2 en estado sólido del complejo (4). Fue posible realizar esta medida utilizando un montaje análogo al utilizado en la aplicación del método HRS, utilizando parámetros descritos previamente en la literatura.⁷⁴ Sin embargo, una condición necesaria para emplear esta metodología es que el compuesto cristalice en un grupo espacial no-centrosimétrico,¹⁴ como es el caso del complejo (4).

3.6 *Química Computacional*

Los cálculos computacionales de nivel DFT⁷⁵ fueron realizados utilizando el programa Amsterdam Density Functional (ADF2012).^{76,77} La función PW91⁷⁸ fue elegida y el conjunto de base estándar TZ2P⁷⁹ fue utilizada en todos los cálculos. La aproximación del *frozen-core* fue utilizada para tratar los núcleos sobre 1s para el C, N y O, y sobre 3p para el Fe, Ni y Cu.⁷⁵ Las geometrías optimizadas de todas las especies fueron caracterizadas como la estructura de superficie de mínima energía potencial, usando las frecuencias vibracionales calculadas. En el caso del complejo (**5**), la optimización de geometría fue obtenida usando el modelo (**5'**) (con un H en lugar del grupo *terc*-Butil). Los modelos estructurales que se utilizaron en este trabajo (**1**), (**2**) y (**4**)-(7) (ver Figura 3.2) fueron completamente optimizados considerando estructuras moleculares aisladas en el vacío, obteniendo un buen acuerdo entre los parámetros geométricos computacionales y la información cristalográfica disponible para cada compuesto (ver Tabla 3.1).

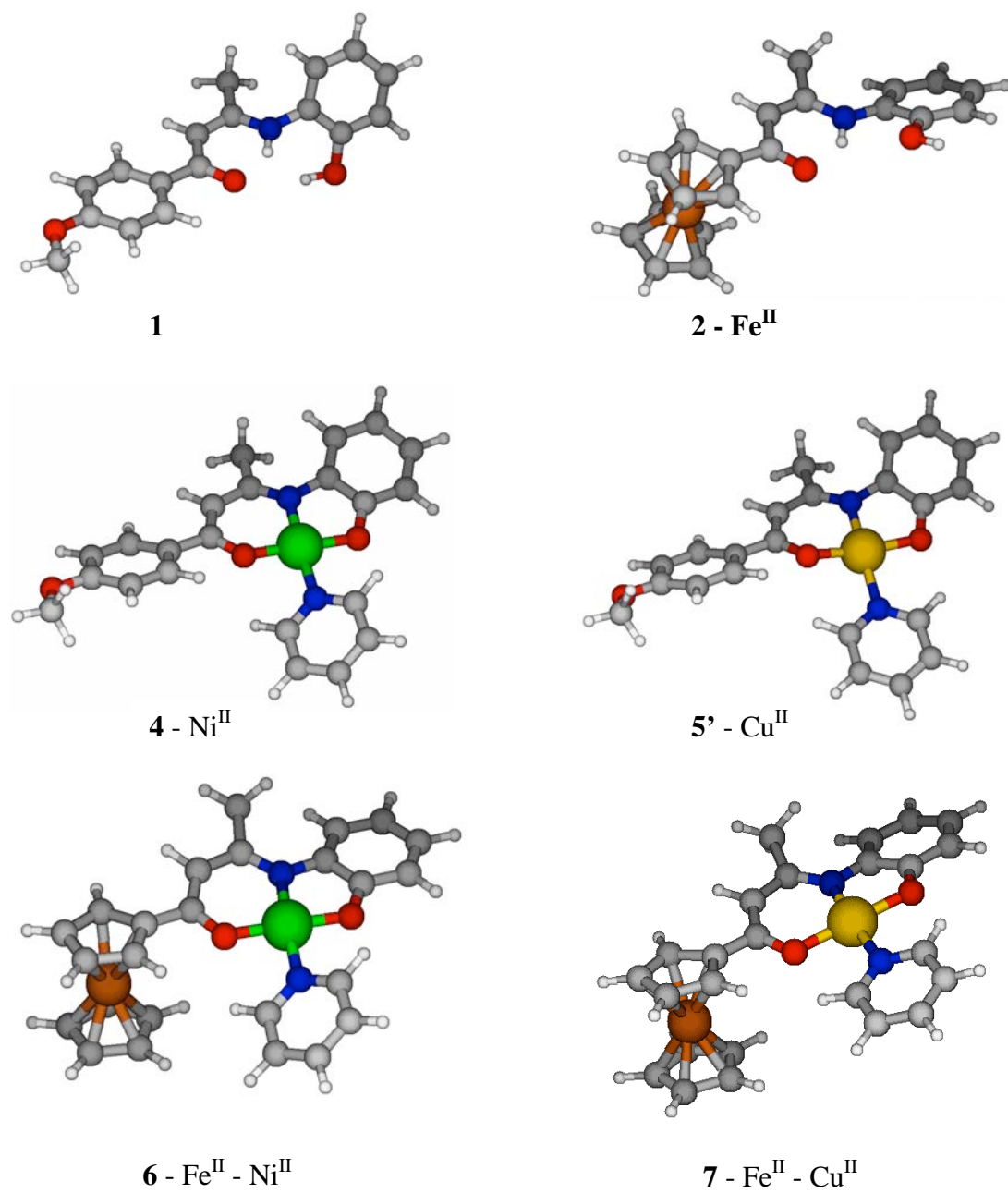


Figura 3.2. Geometrías optimizadas de (1), (2), (4)-(7).

Se realizaron cálculos DFT de moléculas con espín no-restringido (sistemas *open-shell*) utilizando la metodología *odd-electrons*. Luego, con el objetivo de racionalizar cada espectro electrónico de los complejos electro-donantes (4)-(7), se realizaron cálculos de nivel TD-DFT⁸⁰ usando la función híbrida B3LYP⁸¹ para estimar las transiciones electrónicas de (1), (2) y (4)-(7). Además, el efecto de solvatación ejercido por el DCM en cada caso fue estimado utilizando el *Conductor like Screening Model* (COSMO)⁸²⁻⁸⁴ incluido en el paquete del software ADF. Los espectros UV-vis fueron simulados desde las transiciones computadas mediante TD-DFT y considerando la fuerza del oscilador para cada caso, usando el software SWizard.⁸⁵ Cada transición esta asociada a una función gaussiana de media-altura igual a 3000 cm⁻¹. Las geometrías optimizadas fueron dibujadas usando el software MOLDEN.⁸⁶ La siguiente clave fue empleada para realizar la fragmentación en la respectiva descripción de la ocupación de cada orbital molecular (OM): R₁ / C(10)[O(2)]-C(9)-C(7)[C(8)]- / -N(1)-C₆H₄-O(1) / M^{II} / Piridina (ver Figura 3.3). Todos los OM fueron construidos utilizando el siguiente nivel de teoría: B3LYP / TZ2P y el efecto de solvente COSMO / CH₂Cl₂. Finalmente, la tabla 3.2 recoge la información energética y electrónica más relevante para los compuestos (1), (2) y (4)-(7).

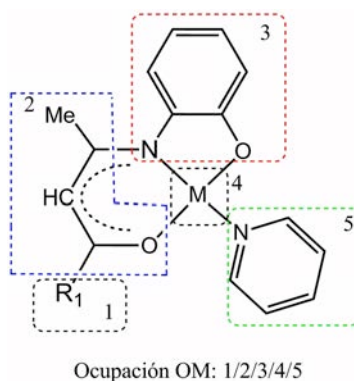


Figura 3.3. Fragmentación molecular utilizada en la distribución electrónica de cada OM.

Tabla 3.1. Distancias de enlace computacionales de los compuestos (1), (2) y (4)-(7).

Distancias de enlace (Å)	1	2	4	5'	6	7
C(1)-O(1)	1.36 [1.361(17)]	1.37 [1.369(3)]	1.33 [1.333(3)]	1.32 [1.334(3)]	1.33 [1.342(4)]	1.32 [1.334(4)]
C(2)-N(1)	1.42 [1.424(18)]	1.40 [1.412(4)]	1.41 [1.427(3)]	1.40 [1.422(2)]	1.42 [1.426(4)]	1.40 [1.415(4)]
N(1)-C(7)	1.36 [1.345(18)]	1.36 [1.351(4)]	1.33 [1.339(3)]	1.33 [1.323(2)]	1.34 [1.330(4)]	1.33 [1.320(3)]
C(7)-C(8)	1.50 [1.503(2)]	1.50 [1.509(4)]	1.51 [1.515(3)]	1.52 [1.515(2)]	1.51 [1.513(4)]	1.51 [1.506(3)]
C(7)-C(9)	1.38 [1.385(2)]	1.38 [1.386(4)]	1.41 [1.399(3)]	1.42 [1.417(2)]	1.41 [1.416(5)]	1.42 [1.425(3)]
C(9)-C(10)	1.44 [1.418(2)]	1.44 [1.414(4)]	1.39 [1.382(3)]	1.40 [1.391(2)]	1.39 [1.370(4)]	1.40 [1.381(4)]
C(10)-O(2)	1.27 [1.267(17)]	1.26 [1.277(3)]	1.30 [1.299(2)]	1.30 [1.289(2)]	1.30 [1.307(4)]	1.30 [1.303(4)]
Ni(1)-O(1)			1.86 [1.834(15)]		1.85 [1.846(2)]	
Ni(1)-O(2)			1.85 [1.824(15)]		1.85 [1.827(2)]	
Ni(1)-N(1)			1.89 [1.880(18)]		1.90 [1.875(3)]	
Ni(1)-N(2)			1.96 [1.932(17)]		1.97 [1.963(3)]	
Cu(1)-O(1)				1.96 [1.925(19)]		1.95 [1.907(2)]
Cu(1)-O(2)				1.96 [1.916(11)]		1.95 [1.892(2)]
Cu(1)-N(1)				1.99 [1.973(13)]		1.99 [1.950(2)]
Cu(1)-N(2)				2.08 [2.047(13)]		2.01 [2.023(2)]
Fe(1)-C(Cp) (<i>pro</i>)		2.08 [2.049]			2.07 [2.036]	2.07 [2.028]
Fe(1)-C(Cp')(<i>pro</i>)		2.07 [2.049]			2.07 [2.050]	2.07 [2.043]
C(10)-C(11)	1.49 [1.495(2)]		1.48 [1.493(3)]	1.49 [1.496(2)]		
C(14)-O(3)	1.36 [1.366(17)]		1.37 [1.377(3)]	1.37 [1.364(2)]		
O(3)-C(17)	1.43 [1.434(19)]		1.42 [1.430(3)]	1.42 [1.429(2)]		

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄; *Información obtenida mediante rayos-X, dada entre paréntesis cuadrados. Pro=promedio.

Tabla 3.2. Datos energéticos y electrónicos relevantes para los compuestos (1), (2) y (4)-(7)

	1	2	4	5'	6	7
HOMO-LUMO gap (eV)	2.68 ^a	2.00 ^a	2.00 ^a	1.61(α) ^a 0.75(β) ^a	1.42 ^a	1.59(α) ^a 0.60(β) ^a
	4.07 ^b	3.82 ^b	3.08 ^b	2.84(α) ^b 2.59(β) ^b	3.06 ^b	2.90(α) ^b 2.63(β) ^b
	2.65 ^{a,c}	1.93 ^{a,c}	1.61 ^{a,c}	2.01(α) ^{a,c} 0.81(β) ^{a,c}	1.38 ^{a,c}	1.94(α) ^{a,c} 0.52(β) ^{a,c}
	4.04 ^{b,c}	3.77 ^{b,c}	3.41 ^{b,c}	3.31(α) ^{b,c} 2.81(β) ^{b,c}	3.50 ^{b,c}	3.48(α) ^{b,c} 2.84(β) ^{b,c}
Momento Dipolar (D) ^a	2.4	1.5	5.7	6.2	4.7	5.1
Momento Dipolar (D) ^b	2.6	1.9	6.1	6.6	5.1	5.6
Momento Dipolar (D) ^{a,c}	3.6	2.8	8.1	8.8	7.1	7.6
Momento Dipolar (D) ^{b,c}	3.6	3.1	7.9	8.9	6.9	7.7

Calculado usando: ^aPW91; ^bB3LYP y ^cCH₂Cl₂ (COSMO).

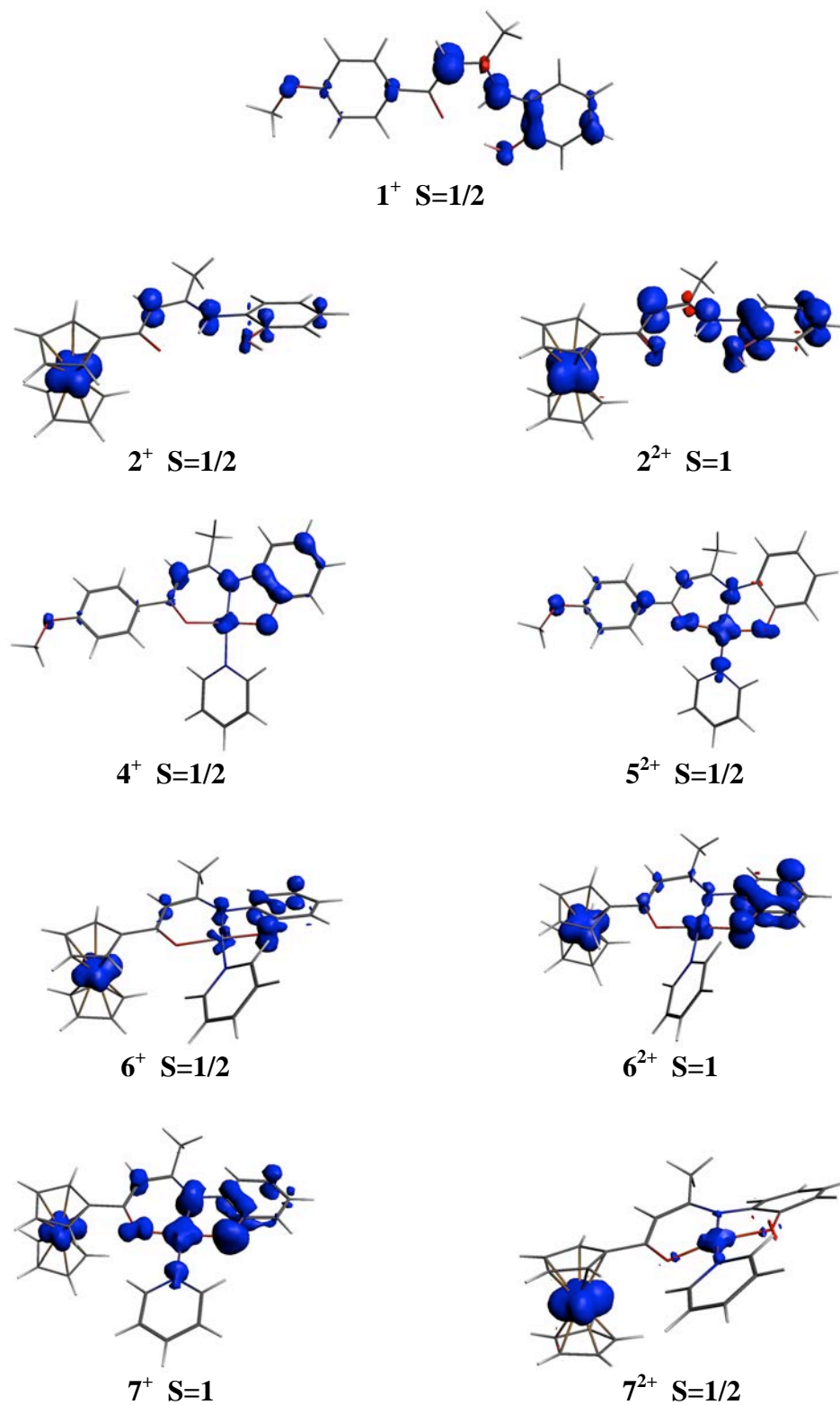


Figura 3.4. Gráficos de densidad de espín de los compuestos 1⁺, 2⁺, 2²⁺, 4⁺, 5²⁺, 6⁺, 6²⁺, 7⁺ y 7²⁺ en sus configuraciones electrónicas (*open-shell*) energéticamente más bajas.

Síntesis de ligandos

3.7.1 Ligando (1): 4-MeO-C₆H₄-C(O)CH=C(CH₃)N(H)-C₆H₄-2-OH

Un balón de tres bocas equipado con un aparato *Dean-Stark* fue cargado con una barra de agitación magnética, 500 mg (2.61 mmol) de 1-(4-metoxifenil)-1,3-butanodiona (**P1**), 284.49 mg (2.61 mmol) de 2-aminofenol y 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción fue refluída por 1h. Después de enfriarse, la reacción fue monitoreada mediante TLC usando una mezcla (1:1, v:v) éter de petróleo : dietil éter, sobre un soporte de aluminio cubierto con silica gel neutra (60 F₂₅₄, Merck). Cuando la presencia de 4-MeOC₆H₄-C(O)CH=C(CH₃)N(H)-C₆H₄-2-OH (**P1**) fue detectada, 50 mg adicionales de 2-aminofenol fueron agregados al sistema y se volvió a refluír por una hora adicional. Luego, se enfrió la mezcla de reacción y se agregaron 8 mL de dietil éter y se almacenó el sistema a -30°C toda la noche. El sólido blanco microcristalino resultante fue filtrado y lavado con 3x3 mL de una mezcla de éter de petróleo:dietil éter (1:1, v:v), previamente enfriada a -5°C. Posteriormente, el sólido fue secado al vacío por 5h. Un sólido cristalino fue obtenido mediante la evaporación lenta de una disolución saturada del compuesto en diclorometano (5 días), proporcionando 650 mg (88% de rendimiento) de microcristales incoloros. Desde esta preparación se seleccionó un mono-cristal apropiado para determinar la estructura cristalina del compuesto mediante difracción de rayos-X.

P.f. 180-183°C. **Análisis elemental:** Calc. para C₁₇O₃H₁₇N (282.82 g·mol⁻¹): C, 72.07; H, 6.05; N, 4.94%. Encontrado: C, 72.63; H, 6.10; N, 5.12%. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3150(m) ν(OH), 3073(w) ν(N-H), 3044(w) ν(C-H arilo), 2928(w) ν(C-H alquilo), 2844(w) ν_{sym}(CH₃), 1532(m) ν(C≡O), ν(C≡N) y/o ν(C≡C), 1593(s), 1519(s) δ(N-H), 1458(m) δ(O-H), 1257(s) ν_{asym}(CH₃-O-Ph), 1208(m) ν(C-O), 760(s) δ(C-H). **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃, 315K): 1.71 (s, 3 H, CH₃), 3.84 (s, 3 H, OCH₃), 5.67 (s, 1 H, CH=C), 6.83 (td, ³J_{H,H} = 7.4 and 7.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, H-4), 6.92 (d, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, 2 H, H-13 y 15), 7.01 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1 H, H-6), 7.02 (dd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, H-3), 7.15 (ddd, ³J_{H,H} = 7.4 y 8.3Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, H-5), 7.85 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2 H, H-12 y H-16), 12.27 (s, 1 H, NH); OH no fue observado. **RMN** ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 315 K): 19.89

(CH₃), 55.41 (OCH₃), 94.30 (C-9), 113.59 (C-13 y C-15), 117.02 (C-6), 120.08 (C-4), 125.59 (C-2), 127.64 (C-3), 128.48 (C-5), 129.25 (C-12 y C-16), 132.72 (C-11), 152.33 (C-1), 162.14 (C-14), 164.21 (C-7), 188.10 (C-10).

3.7.2 Ligando (**2**): [(η⁵-Cp)Fe^{II}(η⁵-C₅H₄)-C(O)CH=C(CH₃)N(H)-C₆H₄-2-OH]

Este ligando fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para la síntesis del ligando (**1**), usando en este caso, 300 mg (1.11 mmol) de 1-(ferrocenil)-1,3-butanodiona (**P2**) y 121.13 mg (1.11 mmol) de 2-aminofenol. La recristalización de este ligando fue llevada a cabo mediante la evaporación lenta de una disolución saturada del compuesto en dietil éter (5 días), proporcionando 345 mg (86% de rendimiento) de microcristales rojos. Un mono-cristal apropiado para difracción de rayos-X fue seleccionado desde esta preparación y posteriormente utilizado para obtener la estructura cristalina del compuesto.

P.f. 95-98°C. **Análisis elemental:** Calc. para C₂₀H₁₉FeNO₂ (361.22 g·mol⁻¹): C, 66.50; H, 5.26; N, 3.88. Encontrado: C, 65.78; H, 5.44; N, 4.64%. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3427(w) ν_{sym}(OH), 3377(m) ν(N-H), 3088(w) ν(C-H arilo), 2963(w) ν(C-H alquilo), 1537(m) ν(C≡O), ν(C≡N) y/o ν(C≡C), 1592(s), 1491(m) δ(N-H), 1445(w) δ(O-H), 752(s) δ(C-H). **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): 1.73 (s, 3 H, CH₃), 4.17 (s, 5 H, Cp), 4.38 (br t, ³J_{H,H} = 1.8 Hz, 2 H, Hα C₅H₄), 4.73 (br t, ³J_{H,H} = 1.8 Hz, 2 H, Hβ C₅H₄), 5.30 (s, 1 H, CH=C), 6.84 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, H-4), 7.04 y 7.05 (2 x dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 2 x 1 H, H-3 y 6), 7.16 (br t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1 H, H-5), 11.80 (br s, 1 H, NH); OH no fue observado. **RMN ¹³C{¹H}** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): 20.05(C-8), 68.64 (Cα, C₅H₄), 69.91 (C₅H₅), 70.95 (Cβ C₅H₄), 82.26 (C_{ipso} C₅H₄), 95.80 (C-9), 117.04 (C-6), 119.86 (C-4), 125.79 (C-2), 127.65 (C-3), 128.21 (C-5), 152.44 (C-1), 161.85 (C-7), 193.0 (C-10).

3.7.3 Ligando (**3**): $\text{CH}_3\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N(H)-C}_6\text{H}_3(4\text{-NO}_2\text{)-2-OH}$

Un balón de dos bocas equipado con un condensador de reflujo, fue cargado con una barra de agitación magnética, 500 mg (3.24 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol, 25 mL de EtOH y 333 μL (3.24 mmol) de 2,4-pentanodiona. La mezcla de reacción fue agitada por 10 min a t.a. Luego, la reacción fue refluída por una hora, observándose la formación de un sólido amarillo. Posteriormente, el sólido amarillo fue filtrado y lavado con 3x5 mL de EtOH, previamente enfriado a -5°C . Este sólido fue secado a vacío por 5h, obteniendo 612 mg del ligando (**3**) (80% de rendimiento).

P.f. 115-118°C. **MM:** 236.22 g mol^{-1} . **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3422(w) $\nu_{\text{sym}}(\text{OH})$, 3370(m) $\nu(\text{N-H})$, 3080(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 2961(w) $\nu(\text{C-H alquilo})$, 1537(m) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1589(s), 1488(m) $\delta(\text{N-H})$, 1439(w) $\delta(\text{O-H})$, 742(s) $\delta(\text{C-H})$. **RMN ^1H** (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): 2.08 (s, 3 H, (O)C-CH₃), 2.53 (s, 3 H, CH₃), 5.26 (s, 1 H, CH=C), 6.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H, H-6), 7.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5 \text{ Hz}$ 1 H, H-5), 8.20 (br s, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$, 1 H, H-3), 11.94 (br s, 1 H, NH); 5.43 (s, 1 H, OH).

3.7 Síntesis de complejos

3.8.1 Complejo (**4**): $[\{4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_5\}]$

Un tubo Schlenk fue cargado con una barra de agitación magnética, 380 mg (1.05 mmol) del ligando (**1**), 354 mg (3.16 mmol) de *terc*-butóxido de potasio y 1.5 mL de THF. Después de 5 min de agitación se forma un precipitado de color rojo oscuro, la mezcla de reacción se agitó vigorosamente por 25 min. Luego, se agregó gota a gota 0.25 mL (3.0 mmol) de piridina al sistema. Después de 10 min de agitación, una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [437 mg (1.5 mmol) en 5 mL de THF] fue agregada gota a gota, sin detener la agitación. La mezcla de reacción resultante, fue agitada vigorosamente durante 12h a

temperatura ambiente (t.a.). Después, la reacción fue detenida agregando 10 mL de EtOH al sistema, obteniendo un precipitado de color café claro. El sólido fue filtrado y posteriormente lavado con 3x5 mL de una mezcla de THF-EtOH (1:1, v:v) previamente enfriada hasta -5°C. Luego, se lavo con 2x3 mL de dietil éter y secado al vacío por 2h. Mono-cristales de este compuesto fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una disolución saturada del compuesto en diclorometano (4 días), proporcionando 318 mg (72% de rendimiento) de microcristales café. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X de monocristal.

P.f. 170-172°C. **Análisis elemental:** Calc. para $C_{22}H_{22}NiN_2O_3$ (421.12 g mol⁻¹): C, 62.75; H, 5.27; N, 6.65. Encontrado: C, 62.30; H, 4.63; N, 6.50%. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3049(w) ν (C-H arilo), 2932(w) ν (C-H alquilo), 2832(w) $\nu_{sim}(CH_3)$, 1604(s) $\nu(C\equiv O)$, $\nu(C\equiv N)$ y/o $\nu(C\equiv C)$, 1557(s), 1244(s) $\nu_{asim}(CH_3-O-Ph)$, 764(s) $\delta(C-H)$. **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂): 2.61 (s, 3 H, CH₃), 3.85 (s, 3 H, OCH₃), 5.97 (s, 1 H, H-9), 6.44 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1 H, H-4), 6.64 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1 H, H-6), 6.81 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1 H, H-5), 6.88 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2 H, H-13 y H-15), 7.37 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H, H-3), 7.46 (br s, 2 H, H-19 y H-21), 7.61 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2 H, H-12 y H-16), 7.88 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1 H, H-20), 8.73 (br s, 2 H, H-18 y 22). **RMN ¹³C{¹H}** (100 MHz, CD₂Cl₂): 25.25 (CH₃), 55.28 (OCH₃), 101.00 (C-9), 113.11 (C-4), 113.47 (C-13 y C-15), 115.70 (C-6), 121.10 (C-3), 124.01 (C-19 y C-21), 124.74 (C-5), 127.95 (C-12 y C-16), 129.71 (C-11), 138.01 (C-20), 142.50 (C-2), 150.30 (C-18 y C-22), 160.96 (C-14), 161.85 (C-7), 164.56 (C-1), 168.72 (C-10).

3.8.2 Complejo (**5**): [{4-MeO-C₆H₄-C(O)CH=C(CH₃)N-C₆H₄-2-O}Cu^{II}{NC₅H₄-4-*terc*-Bu}]

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (**4**), usando en este caso, 350 mg (1.24 mmol) del ligando (**1**), 416 mg (3.72 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 2.5 mL de THF, 0.44 mL (3.0 mmol) de 4-*terc*-butilpiridina y una solución de Cu(NO₃)₂ • 3H₂O [300 mg (1.24 mmol) en 5 mL de THF].

Proporcionando 506 mg (75% de rendimiento) de un sólido microcristalino verde-oscuro. Un cristal de esta preparación fue utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X de monocristal.

P.f. 171-173°C. **Análisis elemental:** Calc. para $C_{26}H_{28}CuN_2O_3$ (480.06 $g\text{mol}^{-1}$): C, 65.05; H, 5.88; N, 5.84%. Encontrado: C, 64.10; H, 5.39; N, 5.53%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 2964(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 2926(w) y 2864(w) $\nu(\text{C-H alquilo})$, 1604(s) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1584(s), 1244(s) $\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3\text{-O-Ph})$, 734(s) $\delta(\text{C-H})$.

Nota: Cuando la piridina o la 4-picolina fue usada en una relación milimolar 1:1 y 1:4 con el ligando (**1**), en lugar de la 4-terc-butil-piridina para preparar el complejo análogo a (**4**) el dimero simétrico formulado como $[(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O)Cu}_2](8)$ fue siempre obtenido.

3.8.3 Complejo (**6**): $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_5\}]]$

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (**4**), usando en este caso, 380 mg (1.05 mmol) del ligando (**2**), 354 mg (3.16 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 0.25 mL (3.0 mmol) de piridina y una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [437 mg (1.5 mmol) en 5 mL de THF]. Proporcionando, 390.7 mg (75% de rendimiento) de mono-cristales de color naranja oscuro. Un cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X de monocristal.

P.f. 168-170°C. **Análisis elemental:** Calc. para $C_{25}H_{22}FeN_2NiO_2$ (496.99 $g\text{mol}^{-1}$): C, 60.42; H, 4.46; N, 5.64. Encontrado: C, 60.37; H, 4.53; N, 5.49%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3118-3080(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 2926(w) $\nu(\text{C-H alquilo})$, 1606(m) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1562(s), 1504(m)-1408(s) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ piridina, 754(s) $\delta(\text{C-H})$. **ESI-MS:** *peak* del ión molecular, M^+ : ($C_{25}H_{22}N_2O_2^{56}\text{Fe}^{58}\text{Ni}$), m/z calc. = 496.03841, m/z encontrado = 496.0385 (0 ppm). **RMN ^1H** (500 MHz, CD_2Cl_2 , 253.15K): 2.49 (s, 3 H, CH_3), 4.15 (s, 5 H, C_5H_5),

4.28 (br s, 2 H, H_β C₅H₄), 4.50 (br s, 2 H, H_α C₅H₄), 5.60 (s, 1 H, H-9), 6.39 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 6.64 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1 H, H-6), 6.75 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, H-5), 7.29 (d, ³J_{H,H} = 7.29 Hz, 1 H, H-3), 7.45 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2 H, H-22 y H-24(py)), 7.86 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1 H, H-23(py)), 8.62 (d, ³J_{H,H} = 4.6 Hz, 2 H, H-21 y H-25(py)). **RMN ¹³C{¹H}** (125 MHz, CD₂Cl₂, -20°C): 25.07 (CH₃), 53.53 (C_α, C₅H₄), 53.80 (C₅H₅), 54.07 (C_β, C₅H₄), 67.35 (C-11), 69.57 (C-9), 70.00 (C-4), 71.85 (C-6), 80.32 (C-3), 100.80 (C-5), 112.94 (C-2), 115.32 (C-7), 120.74 (C-1), 123.90 (C-10); 138.04 (C-21 y H-25(py)); 124.14 (C-22 y H-24(py)) ; 149.84(C-23(py)).

3.8.4 Complejo (7):[{(η⁵-Cp)Fe^{II}(η⁵-C₅H₄)–C(O)CH=C(CH₃)N-C₆H₄-2-O}Cu^{II}{NC₅H₅}]

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 380 mg (1.05 mmol) del ligando (2), 354 mg (3.16 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 0.25 mL (3.0 mmol) de piridina y una solución de Cu(NO₃)₂ • 3H₂O [362.4 mg (1.5 mmol) en 1.5 mL de THF]. Proporcionando, 368.9 mg (70% de rendimiento) de mono-cristales de color café-oscuro. Un cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X de monocristal. **P.f.** 163-166°C. **Análisis elemental.** Calc. para C₂₅O₂H₂₂N₂FeCu (501.85 g·mol⁻¹): C, 59.83; H, 4.42; N, 5.58. Encontrado: C, 59.56; H, 4.22; N, 5.61%. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3111-3050(w) ν(C–H arilo), 1607(w) ν(C≡O), ν(C≡N) y/o ν(C≡C), 1567(s), 1504(m)-1412(s) ν(C≡C) piridina, 753(s) δ(C–H). **ESI-MS:** *peak* del ión molecular, M⁺:(C₂₅H₂₂N₂O₂⁵⁶Fe⁶³Cu), m/z calc. = 501,03267; m/z encontrado = 501,0330 (1 ppm).

3.8.5 Complejo (8): $[\{4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Cu}^{\text{II}}\}_2]$

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 297 mg (1.05 mmol) del ligando (1), 354 mg (3.16 mmol) de *tert*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 160 μL (2.08 mmol) de piridina y una solución de $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [362.4 mg (1.5 mmol) en 1.5 mL de THF]. Proporcionando, 368.9 mg (85% de rendimiento) de microcristales de color verde-oscuro. Un cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X de monocristal.

P.f. 215-217 °C. **Análisis elemental** Calc. Para $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($681.71 \text{ g mol}^{-1}$): C, 59.21; H, 4.38; N, 4.06. Encontrado: C, 59.15; H, 4.33; N, 4.16%. Bajo las mismas condiciones, el complejo (5) fue aislado en un 75% cuando la preparación es realizada utilizando 4-picolina (202 μL , 2.08 mmol) en lugar de piridina. El espectro **FT-IR** (KBr, cm^{-1}) es discutido en la Tabla 5.1. (Capítulo 5).

3.8.6 Complejo (9) $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}_2\text{Co}^{\text{III}}\}][\text{K (EtOH)}_2]^+$

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 380 mg (1.05 mmol) del ligando (2), 354 mg (3.16 mmol) de *tert*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 400 μL (5.20 mmol) de piridina y una solución de $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [437 mg (1.5 mmol) en 1.5 mL de THF]. Luego de detener la reacción con 10 mL de EtOH, la solución resultante fue filtrada y almacenada a -30°C por cinco días, obteniendo 233 mg (50% de rendimiento) de mono-cristales negros. Un cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X de monocristal.

P. f.: 180-182 °C. **Análisis elemental.** Calc. para $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{CoK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($926.58 \text{ g mol}^{-1}$): C, 57.03; H, 5.22; N, 3.02. Encontrado: C, 56.77; H, 5.15; N, 2.92%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}):

3404 (w) $\nu(\text{O-H})$, 3096-3056(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 2970-2923(w) $\nu(\text{C-H alquilo})$, 1637(m), 1576(s), 1570(m) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. **RMN ^1H** (400 MHz, CD_3COCD_3): 1.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_3 , Et_2O), 1.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_3 , EtOH), 2.85 (s, 6 H, CH_3), 2.88 (br s, OH, EtOH), 2.91 (br s, OH, EtOH), 3.42 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_2 , Et_2O), 3.58 (br q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_2 , EtOH), 3.84 (s, 10 H, C_5H_5), 3.98 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, H_β C_5H_4), 4.01 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, H_β C_5H_4), 4.36 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, H_α C_5H_4), 4.44 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, H_α C_5H_4), 5.61 (s, 2 H, $\text{CH}=\text{C}$), 6.37 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ y 6.8 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, H-4), 6.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, H-6), 6.59 (td, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ y 6.8 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, H-5), 7.59 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, H-3). **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CD_3COCD_3): 14.69 (CH_3 , Et_2O), 17.95 (CH_3 , EtOH), 24.49 y 24.56 (CH_3), 56.72 (CH_2 , EtOH), 65.21 (CH_2 , Et_2O), 66.73 (C_α C_5H_4), 68.09 (C_α C_5H_4), 68.27 (C_β y C_γ C_5H_4), 69.56 (C_5H_5), 83.35 (C_{ipso} C_5H_4), 97.65 ($\text{CH}=\text{C}$), 111.26 (C-5), 116.89 (C-3), 120.56 (C-6), 123.29 (C-4), 144.35 (C-2), 158.76 y 158.83 ($\text{CH}=\text{C}$), 168.71 (C-1), 174.55 y 174.59 (C=O).

3.8.7 Complejo (10) $[\{ 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{O-2-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{HC(O)C-C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}\}]$.

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 350 mg (1.24 mmol) del ligando (1), 416 mg (3.72 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, una solución de 4,4'-bipiridina [97 mg (0.62 mmol) en 2 mL de THF] y una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [361 mg (1.24 mmol) en 2 mL de THF]. Proporcionando, 389 mg (75% de rendimiento) de un sólido microcristalino de color café. Mono-cristales de este compuesto fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución saturada del compuesto en diclorometano (8 días), proporcionando cristales de color café. Un mono-cristal de esta preparación fue

seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Pf.: 180°C. **Análisis elemental:** Calc. para $C_{44}H_{38}N_4Ni_2O_6$ (836.18 g mol⁻¹): C, 63.20; H, 4.58; N, 6.70%. Encontrado: C, 62.81; H, 4.63; N, 6.47%. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3008(w) ν (C–H arilo), 2959(w) ν (C–H alquilo), 2824(w) $\nu_{sim}(CH_3)$, 1604(s) $\nu(C\equiv O)$, $\nu(C\equiv N)$ y/o $\nu(C\equiv C)$, 1559(s), 1243(s) $\nu_{asim}(CH_3-O-Ph)$, 727(s) $\delta(C-H)$. **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂): 2.58 (s, 6 H, CH₃), 3.82 (s, 6 H, OCH₃), 5.92 (s, 2 H, H-9 y H-9'), 6.44 (t, ³J_{H,H} = 7.23 Hz, 2 H, H-4 y H-4'), 6.65 (d, ³J_{H,H} = 7.70 Hz, 2 H, H-6 y H-6'), 6.81 (t, ³J_{H,H} = 7.34 Hz, 2 H, H-5 y H-5'), 6.87 (d, ³J_{H,H} = 8.80 Hz, 4 H, H-13, 13' y H-15, 15'), 7.37 (d, ³J_{H,H} = 8.07 Hz, 2 H, H-3 y H-3'), 7.42 (br s, 4 H, H-19, 19' y H-21, 21'), 7.60 (d, ³J_{H,H} = 8.80 Hz, 4 H, H-12, 12' y 16, 16'), 8.70 (br s, 4 H, H-18 y 22).

3.8.8 Complejo (11) [$\{4-MeO-C_6H_4-C(O)CH=C(CH_3)N-C_6H_4-2-O\}Cu^{II}\{NC_5H_4-C_5H_4N\}Cu^{II}\{O-2-C_6H_4-N(CH_3)C=HC(O)C-C_6H_4-4-OMe\}$].

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 350 mg (1.24 mmol) del ligando (1), 416 mg (3.72 mmol) de *terc*-butoxido de potasio, 1.0 mL de THF, una solución de 4,4'-bipiridina [97 mg (0.62 mmol) en 2 mL de THF] y una solución de Cu(NO₃)₂ • 3H₂O [300 mg (1.24 mmol) en 2 mL de THF]. Proporcionando, 450 mg (78% de rendimiento) de un sólido microcristalino de color naranja oscuro. Mono-cristales de este compuesto fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución saturada del compuesto en diclorometano (4 días), proporcionando cristales de color café. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X.

Pf.: 230°C. **Análisis elemental:** Calc. para $C_{44}H_{38}Cu_2N_4O_6 \times CH_2Cl_2$ (930.82 g mol⁻¹): C, 58.07; H, 4.33; N, 6.02%. Encontrado: C, 59.25; H, 4.79; N, 5.72%. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹):

3035(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 2959(w) $\nu(\text{C-H alquilo})$, 2824(w) $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$, 1601(s) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1563(s), 1244(s) $\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3\text{-O-Ph})$, 751(s) $\delta(\text{C-H})$.

3.8.9 Complejo (12) [$\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{O-2-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{HC}(\text{O})\text{C-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp})\}\}$].

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 416 mg (1.15 mmol) del ligando (2), 388 mg (3.45 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 2 mL de THF, una solución de 4,4'-bipiridina [99 mg (0.58 mmol) en 2 mL de THF] y una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [334 mg (1.15 mmol) en 5 mL de THF]. Proporcionando, 483 mg (84% de rendimiento) de un sólido microcristalino de color café oscuro. Mono-cristales de este compuesto han sido obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución del compuesto en diclorometano (5 días), proporcionando microcristales rojo oscuro. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X.

P. f.: 176°C. **Análisis elemental:** Calc. para $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (991.98 g mol^{-1}): C, 60.54; H, 4.27; N, 5.65%. Encontrado: C, 60.36; H, 4.31; N, 5.56%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3084(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 2970(w) $\nu(\text{C-H alquilo})$, 1612(m) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1556(s), 1501(m)-1407(s) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 4,4'-bypy, 733(s) $\delta(\text{C-H})$. **RMN ^1H** (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): 2.50 (s, 6 H, CH_3), 4.12 (s, 10 H, C_5H_5), 4.29 (br s, 4 H, H_β C_5H_4), 4.51 (br s, 4 H, H_α C_5H_4), 5.61 (s, 2 H, H-9 y H-9'), 6.39 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.53\text{Hz}$, 2 H, H-4 y H-4'), 6.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.65\text{Hz}$, 2 H, H-6 y H-6'), 6.76 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34\text{Hz}$, 2 H, H-5 y H-5'), 7.30 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.03\text{Hz}$, 2 H, H-3 y H-3'), 7.44 (br s, 4 H, H-22, 22' y H-24, 24'), 8.65 (br s, 4 H, H-21, 21' y H-25, 25').

3.8.10 Complejo **(13)** $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Cu}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Cu}^{\text{II}}\{\text{O-2-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{HC}(\text{O})\text{C-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp)}\}]\text{.}$

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo **(4)**, usando en este caso, 416 mg (1.15 mmol) del ligando **(2)**, 388 mg (3.45 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 2 mL de THF, una solución de 4,4'-bipiridina [99 mg (0.58 mmol) en 3 mL de THF] y una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [300 mg (1.24 mmol) en 5 mL de THF]. Proporcionando, 465 mg (80% de rendimiento) de un sólido microcristalino de color naranja. Mono-cristales negros de este compuesto fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución del compuesto en diclorometano (7 días). Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X.

P. f.: 205°C. **Análisis elemental:** Calc. para $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_4$ ($1001.68 \text{ g mol}^{-1}$): C, 59.95; H, 4.22; N, 5.59%. Encontrado: C, 59.54; H, 4.25; N, 5.34%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3050(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 1607(w) $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1564(s), 1500(m)-1412(s) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ piridina, 753(s) $\delta(\text{C-H})$.

3.8.11 Complejo **(14)** $[\{4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-I}\}]\text{.}$

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo **(4)**, usando en este caso, 380 mg (1.05 mmol) del ligando **(1)**, 354 mg (3.16 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 369 mg (1.8 mmol) de 4-yodo-piridina y una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [437 mg (1.5 mmol) en 1.5 mL de THF]. Proporcionando, 417 mg (75% de rendimiento) de micro-cristales de color rojo-oscuro. Un

mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X.

P.f.: 190°C. MM: 528.99 g mol⁻¹. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3049(w) ν (C–H arilo), 2932(w) ν (C–H alquilo), 2832(w) ν_{sim} (CH₃), 1604(s) ν (C[≡]O), ν (C[≡]N) y/o ν (C[≡]C), 1557(s), 1244(s) ν_{asim} (CH₃–O–Ph), 764(s) δ (C–H). **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂): 2.48 (s, 3 H, CH₃), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 5.83 (s, 1 H, H-9), 6.32 (t, ³J_{H,H} = 7.53Hz, 1 H, H-4), 6.50 (d, ³J_{H,H} = 7.78Hz, 1 H, H-6), 6.70 (t, ³J_{H,H} = 7.47Hz, 1 H, H-5), 6.75 (d, ³J_{H,H} = 8.66Hz, 2 H, H-13 y H-15), 7.23 (d, ³J_{H,H} = 8.16Hz, 1 H, H-3), 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.53Hz, 2 H, H-12 y H-16), 7.73 (br s, 2 H, H-19 y H-21), 8.24 (br s, 2 H, H-18 y 22).

3.8.12 Complejo (**15**) [$\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-I}\}$]

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (**4**), usando en este caso, 380 mg (1.05 mmol) del ligando (**2**), 354 mg (3.16 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 369 mg (1.8 mmol) de 4-yodopiridina y una solución de Ni(NO₃)₂ • 6H₂O [437 mg (1.5 mmol) en 5 mL de THF]. Proporcionando 390.7 mg de un polvo de color rojo (72% de rendimiento).

P.f.: 188°C. MM: 622.89 g mol⁻¹. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3049(w) ν (C–H arilo), 2932(w) ν (C–H alquilo), 2832(w) ν_{sim} (CH₃), 1604(s) ν (C[≡]O), ν (C[≡]N) y/o ν (C[≡]C), 1557(s), 1244(s) ν_{asim} (CH₃–O–Ph), 764(s) δ (C–H). **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂): 2.43 (s, 3 H, CH₃), 4.06 (s, 5 H, C₅H₅), 4.22 (br s, 2 H, H_β C₅H₄), 4.42 (br s, 2 H, H_α C₅H₄) 5.52 (s, 1 H, H-9), 6.31 (t, ³J_{H,H} = 7.47Hz, 1 H, H-4), 6.50 (d, ³J_{H,H} = 7.78Hz, 1 H, H-6), 6.67 (t, ³J_{H,H} = 7.40Hz, 1 H, H-5), 7.21 (d, ³J_{H,H} = 8.03Hz, 1 H, H-3), 7.77 (br s, 2 H, H-22 y H-24), 8.25 (br s, 2 H, H-21 y H-25).

3.8.13 *Complejo (16)* [$\{4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-N(CH}_3\text{)C=HC(O)C-C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}\}\}$].

Un tubo Schlenk fue cargado con una barra de agitación magnética, 85 mg (0.12 mmol) del catalizador *trans*-PdCl₂(PPh₃)₂ (20% mmol), 46mg (0.24 mmol) de CuI (40% mmol), 50 mL de THF y 10 mL de Trietilamina (TEA). La mezcla fue agitada por 5 min a temperatura ambiente. Después, 300 mg (0.60 mmol) del complejo (**14**) fueron agregados al sistema. A continuación, 126 mg (0.90 mmol) de clorhidrato de 4-etinilpiridina se agregaron a la mezcla. Finalmente, la solución fue burbujeada con Argón por 15 min y posteriormente fue agitada a temperatura ambiente por una noche. A continuación, la reacción fue filtrada con el agente filtrante Celite®, descartando el sólido, luego, el solvente de la solución resultante fue evaporado a sequedad obteniendo un polvo de color rojo oscuro. El sólido fue lavado con 5x5 mL de una mezcla MeOH-DCM (3:1 v:v), obteniendo un polvo rojo claro. Mono-cristales de este compuesto fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución del compuesto en diclorometano (8 días), proporcionando cristales de color negros. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X. **Análisis elemental:** Calc. para C₄₆H₃₈N₄O₆Ni₂ (860.20 g mol⁻¹): C, 64.63; H, 4.45; N, 6.51. Encontrado: C, 64.58; H, 4.49; N, 6.38%.

3.8.14 Complejo (**17**) trans-PdI₂(PPh₃)₂

Los mono-cristales de este compuesto fueron obtenidos desde las aguas de lavado de la reacción de formación del complejo (**16**). La estructura cristalina de este compuesto ha sido reportada anteriormente por Kubota y colaboradores en 1991.⁸⁷

3.8.15 Complejo (**18**) [{CH₃-C(O)CH=C(CH₃)N-C₆H₃(4-NO₂)-2-O}Ni^{II}{NC₅H₄-I}]

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (**4**), usando en este caso, 248 mg (1.05 mmol) del ligando (**3**), 354 mg (3.16 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 369 mg (1.8 mmol) de 4-yodopiridina y una solución de Ni(NO₃)₂ • 6H₂O [437 mg (1.5 mmol) en 5 mL de THF]. Proporcionando 366 mg de microcristales color café claro (70% de rendimiento). Mono-cristales de este compuesto han sido obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución del compuesto en diclorometano-éter de petróleo, 2:1 v:v (3 días), proporcionando microcristales de color rojo oscuro. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X.

P.f.: 193°C. **Análisis elemental:** Calc. para C₁₆H₁₄IN₃NiO₄ (497.89 g mol⁻¹): C, 38.60; H, 2.83; N, 8.44%. Encontrado: C, 38.37; H, 2.84; N, 8.50%. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3096(w) ν(C-H arilo), 2920(w) ν(C-H alquilo), 2851(w) ν_{sim}(CH₃), 1597(s) ν(C≡O), ν(C≡N), ν_{asym}(N-O) y/o ν(C≡C), 1476(s), 1282(s) ν_{sym}(N-O), 820(s) δ(C-H). **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂): 1.84 (s, 3 H, -C(O)CH₃), 2.42 (s, 3 H, CH₃), 5.27 (s, 1 H, H-9), 6.44 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1 H, H-6), 7.66 (s, 1 H, H-3), 7.70 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1 H, H-5), 7.75 (br s, 2 H, H-12 y H-16), 8.08 (s, 2 H, H-12 y H-16).

3.8.16 Complejo (19) $[\{\text{CH}_3\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_3(4\text{-NO}_2\text{)-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}\}]$

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 248 mg (1.05 mmol) del ligando (3), 354 mg (3.16 mmol) de *tert*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 139.58 mg (1.8 mmol) de clorhidrato de 4-etinilpiridina y una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [437 mg (1.5 mmol) en 5 mL de THF]. De la mezcla de reacción se obtuvieron 324.34 mg de un sólido microcristalino de color café (78% de rendimiento). Mono-cristales de este compuesto fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución del compuesto en diclorometano (4 días), proporcionando micro-cristales de color rojo claro. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X.

P.f.: 145°C. **Análisis elemental:** Calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{Ni}$ (396.02 g mol⁻¹): C, 54.59; H, 3.82; N, 10.61. Encontrado: C, 54.74; H, 4.02; N, 10.59%. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): 3056(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 2922(w) $\nu(\text{C-H alquilo})$, 2852(w) $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$, 2110(w) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1616(s) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu_{\text{asym}}(\text{N-O})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1490(s), 1384(s) $\nu_{\text{sym}}(\text{N-O})$, 716(s) $\delta(\text{C-H})$. **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂): 1.85 (s, 3 H, C(O)-CH₃), 2.43 (s, 3 H, CH₃), 3.49 (s, 1 H – C≡CH), 5.27 (s, 1 H, H-9), 6.47 (d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1 H, H-6), 7.36 (d, J_{H,H} = 7.4 Hz, 1 H, H-13 y H-15), 7.68 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1 H, H-5), 8.13 (s, 1 H, H-3), 8.42 (br s, 1 H, H-12 y H-16).

3.8.17 Complejo (20) $[\{4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-H}_4\text{C}_5\text{N}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{CH}_3\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_3(4\text{-NO}_2\text{)-2-O}\}].$

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (16), usando en este caso, 523 mg (1.00 mmol) del complejo (14), 397 mg (1.00 mmol) del complejo (19), 140 mg (0.2 mmol) de *trans*-PdCl₂(PPh₃)₂ y 76 mg (0.4 mmol) de CuI, 70 mL de THF y 7 mL de TEA. En este caso se obtuvo 600 mg de un sólido rojo. La purificación del complejo (20) se encuentra en curso.

3.8.18 Complejo (21) $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-H}_4\text{C}_5\text{N}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{CH}_3\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_3(4\text{-NO}_2\text{)-2-O}\}].$

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (16), usando en este caso, 623 mg (1.00 mmol) del complejo (15), 397 mg (1.00 mmol) del complejo (19), 140 mg (0.2 mmol) de *trans*-PdCl₂(PPh₃)₂ y 76 mg (0.4 mmol) de CuI, 70 mL de THF y 7 mL de TEA. De la reacción se obtuvieron 580 mg de un sólido café. La purificación del complejo (21) se encuentra en curso.

3.8.19 Complejo (22) $[\{4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH=C}_5\text{H}_2\text{O(Ph)}_2\}].$

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 153 mg (0.54 mmol) de (1), 169 mg (1.5 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 1.5 mL de THF, una disolución de *pyridyl-pyran*⁶² [250mg (0.77 mmol) en 5 mL THF] y una disolución de Ni(NO₃)₂ • 6H₂O [145 mg (0.5 mmol) en 3.5 mL

de THF]. Proporcionando, 258 mg (72% de rendimiento) de microcristales de color rojo-oscuro. Un mono-cristal de esta preparación fue utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X.

Pf.: 170-172°C. **Análisis elemental:** Calc. para $C_{40}H_{32}N_2O_4Ni$ ($663.40 \text{ g mol}^{-1}$): C, 72.42; H, 4.86; N, 4.22%. Encontrado: C, 69.72; H, 4.75; N, 4.21%. **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3047(w) $\nu(C-H \text{ aril})$, 2930(w) $\nu(C-H \text{ alquil})$, 2830(w) $\nu_{sym}(CH_3)$, 1600(s) $\nu(C\equiv O)$, $\nu(C\equiv N)$ y/o $\nu(C\equiv C)$, 1550(s), 1240(s) $\nu_{asym}(CH_3-O-aryl)$, 761(s) $\delta(C-H)$. **RMN 1H** (400 MHz, $CDCl_3$): 2.49 (s, 3 H, CH_3), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 5.22 (s, 1 H, H-9), 6.37 (t, $^3J_{H,H} = 7.3 \text{ Hz}$, 1 H, H-4), 6.67 (d, $^3J_{H,H} = 7.28 \text{ Hz}$, 1 H, H-6), 6.81 (t, $^3J_{H,H} = 7.3 \text{ Hz}$, 1 H, H-5), 6.88 (d, $^3J_{H,H} = 8.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-13 y 15), 7.37 (d, $^3J_{H,H} = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, H-3), 7.46 (br s, 2 H, H-19 y 21), 7.60 (d, $^3J_{H,H} = 8.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-12 y 16), 7.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.4 \text{ Hz}$, 1 H, H-23), 8.73 (br s, 2 H, H-18 y 22).

3.8.20 Complejo (23) $[\{ 4-MeO-C_6H_4-C(O)CH=C(CH_3)N-C_6H_4-2-O \} Cu^{II} \{ NC_5H_4-CH=C_5H_2O(Ph)_2 \}]$.

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 350 mg (1.24 mmol) del ligando (1), 416 mg (3.72 mmol) de *terc*-butóxido de potasio, 2.5 mL de THF, 485 mg (1.5 mmol) de *pyridyl-pyran*⁶² y una solución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ [300 mg (1.24 mmol) en 5 mL de THF]. De la reacción se obtuvieron 647 mg (70% de rendimiento) de un sólido microcristalino amarillo-oscuro. Un cristal de esta preparación fue utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X.

P.f. 165-170°C. **Análisis elemental:** Calc. para $C_{40}H_{32}N_2O_3Cu$ ($652.24 \text{ g mol}^{-1}$): C, 73.66; H, 4.95; N, 4.29%. Encontrado: C, 73.41; H, 5.32; N, 4.21%. **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3065(w) $\nu(C-H \text{ arilo})$, 2944(w) $\nu(C-H \text{ alquilo})$, 2830(w) $\nu_{sym}(CH_3)$, 1645(s) $\nu(C\equiv O)$, $\nu(C\equiv N)$ y/o $\nu(C\equiv C)$, 1495(s), 1256(s) $\nu_{asym}(CH_3-O-arilo)$, 770(s) $\delta(C-H)$.

3.8.21 Complejo (24) [$\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}=\text{C}_5\text{H}_2\text{O}(\text{Ph})_2\}$].

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 380 mg (1.05 mmol) del ligando (2), 354 mg (3.16 mmol) de *tert*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 485 mg (1.5 mmol) de *pyridyl-pyran*⁶² y una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [437 mg (1.5 mmol) en 5 mL de THF]. De la mezcla de reacción se obtuvieron 390.7 mg (75% de rendimiento) de mono-cristales de color naranja oscuro. Un cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X.

P.f. 168-170°C. **Análisis elemental:** Calc. para $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{FeNi}$ (741.28 g mol^{-1}): C, 69.67, H, 4.62 ; N, 3.78. Encontrado: C, 69.34 ; H, 4.68 ; N, 3.70%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3118-3080(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 2926(w) $\nu(\text{C-H alquilo})$, 1606(m) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1562(s), 1504(m)-1408(s) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ piridina, 754(s) $\delta(\text{C-H})$. **RMN ^1H** (400 MHz, CD_3Cl): 2.45 (s, 3 H, CH_3), 4.09 (s, 5 H, C_5H_5), 4.20 (br s, 2 H, $\text{H}_\beta \text{C}_5\text{H}_4$), 4.45 (br s, 2 H, $\text{H}_\alpha \text{C}_5\text{H}_4$), 5.50 (s, 1 H, H-9), 5.74 (s, 2 H, H-25 y H-28), 6.36 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.42 \text{ Hz}$, 1 H, H-4), 6.44 (s, 1 H, H-23), 6.66 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.65 \text{ Hz}$, 1 H, H-6), 6.74 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.40 \text{ Hz}$, 1 H, H-5), 7.02 (br s, 2 H, H-19 y H-21), 7.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, H-3), 7.40 (m, 6 H, H-64, 74; H-73, 75 y H-63, 65), 7.73 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 4 H, H-62, 66 y H-72, 76), 8.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.02 \text{ Hz}$, 2 H, H-18 y H-22).

3.8.22 Complejo (25) [$\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Cu}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}=\text{C}_5\text{H}_2\text{O}(\text{Ph})_2\}$].

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (4), usando en este caso, 380 mg (1.05 mmol) del ligando (2), 354 mg (3.16 mmol) de *tert*-butóxido de potasio, 1.0 mL de THF, 485 mg (1.5 mmol) de *pyridyl-pyran*⁶² y una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [362.4 mg (1.5 mmol) en 1.5 mL de THF],

proporcionando, 368.9 mg (70% de rendimiento) de mono-cristales de color café-oscuro. Un cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X.

P.f. 163-166°C. **Análisis elemental.** Calc. $C_{43}H_{34}O_3N_2CuFe$ (746.13 $g\ mol^{-1}$): C, 69.22; H, 4.59; N, 3.75%. Encontrado: C, 68.80; H, 4.68; N, 3.76%. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3111-3050(w) $\nu(C-H$ arilo), 1607(w) $\nu(C\equiv O)$, $\nu(C\equiv N)$ y/o $\nu(C\equiv C)$, 1567(s), 1504(m)-1412(s) $\nu(C\equiv C)$ piridina, 753(s) $\delta(C-H)$.

3.8.23 Complejo (26) $[[4-OMe-C_6H_4-C(O)CH=C(CH_3)N-C_6H_4-2-O]Ni^{II}\{NC_5H_4-CH=C_5H_2O(Ph)_2\}]_2^{2+} 2PF_6^-$.

Un tubo Schlenk fue cargado con una barra de agitación magnética, 250 mg (0.34 mmol) del complejo (22) y 20 mL de DCM. La solución fue agitada a temperatura ambiente por 15 min. Luego, una solución de $AgPF_6$ [190 mg (0.75 mmol) en 10 mL de CH_3CN] fue agregada al sistema gota a gota. La mezcla verde oscura resultante, se torna rápidamente color café claro. La reacción fue agitada a t.a. toda la noche, formando el bien conocido “espejo de plata”. Luego, la solución fue filtrada y colectada bajo Argón. El solvente fue removido bajo vacío obteniendo un aceite de color rojo oscuro. Después, el complejo (26) fue extraído desde el aceite con MeOH anhidro (4x5 mL). El metanol fue evaporado completamente, obteniendo un sólido de color rojo oscuro. Finalmente, el sólido fue recrystalizado en DCM, recuperando 200 mg (73% de rendimiento) de polvo café del complejo (26).

MM=1616.70 $g\ mol^{-1}$. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3060(w) $\nu(C-H$ arilo), 2942(w) $\nu(C-H$ alquilo), 2795(w) $\nu_{sym}(CH_3)$, 1645(s) $\nu(C\equiv O)$, $\nu(C\equiv N)$ y/o $\nu(C\equiv C)$, 1495(s), 1246(s) $\nu_{asym}(CH_3-O$ arilo), 852(s, br) $\nu(PF_6)$ y 551(m) $\delta(P-F)$, 770(s) $\delta(C-H)$. **RMN 1H** (400 MHz, CD_2Cl_2): 2.51 (br, 6 H, CH_3), 3.74 (br, 6 H, OCH_3), 5.26 (br, 2 H, H-9), zona aromática: 6.5-8.67 (br multiplete, ~24H, H-4,-6,-5,-13,-15,-3,-19,-2,-12,-16,-23,-18 y 22).

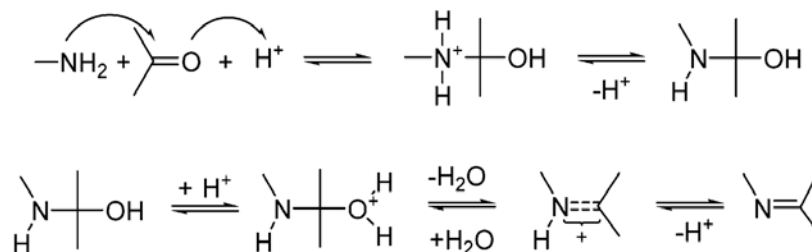
3.8.24 Complejo (**27**) $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH=C}_5\text{H}_2\text{O(Ph)}_2\}]_2^{4+} 4\text{PF}_6^-$.

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el complejo (**26**), usando en este caso, 297 mg (0.4 mmol) del complejo (**24**), 456 mg (1.80 mmol) de AgPF_6 . Se obtuvieron 250 mg un sólido color rojo-oscuro (61% rendimiento). $\text{MM}=2062.42 \text{ g mol}^{-1}$. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 3111-3050(w) $\nu(\text{C-H arilo})$, 1607(w) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1567(s), 1504(m)-1412(s) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ piridina, 845(s, br) $\nu(\text{PF}_6)$ y 542(m) $\delta(\text{P-F})$, 753(s) $\delta(\text{C-H})$.

CAPÍTULO 4. Ligandos base de Schiff ONO

4.1 Introducción

El presente capítulo comprende la síntesis y caracterización de ligandos tridentados base de Schiff tipo ONO. Estos ligandos pueden ser fácilmente sintetizados utilizando una reacción clásica de condensación entre un fragmento que contiene un grupo carbonilo cetónico o aldehídico y otro fragmento que contiene una amina primaria. El grupo imina formado en esta reacción “-C=N-” es ampliamente conocido como base de Schiff (BS), en honor a Hugo Schiff.⁴⁵ En el Esquema 4.1 se describe el mecanismo de reacción utilizado para explicar la formación de las bases de Schiff.

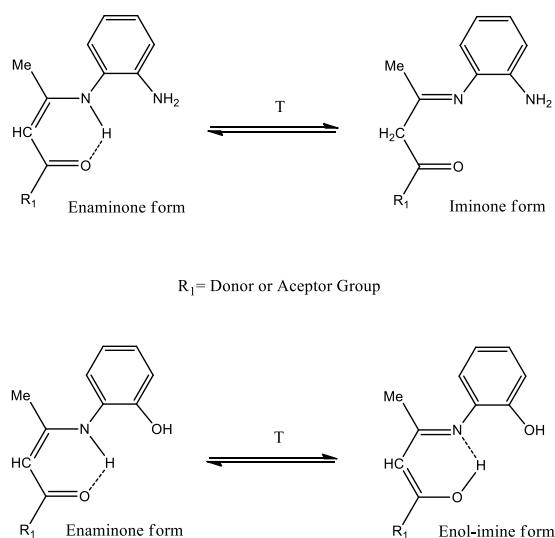


Esquema 4.1. Mecanismo de condensación de carbonilos con aminas.

En los últimos años, la formación de enlaces “iminicos” ha sido ampliamente utilizada para sintetizar moléculas conocidas como hemiligandos o ligandos *half-unit*. El primer hemiligando fue sintetizado en los inicios de la década de los 80's *via* la mono-condensación de la 2,4-pentanodiona con 1,2-diaminoetano. Esta reacción produce el ligando tridentado ONN, $CH_3C(=O)CH=C(CH_3)NCH_2CH_2NH_2$,⁴⁸ su contraparte organometálica que contiene en su estructura el grupo ferrocenilo fue preparado en la misma década, y caracterizado mediante difracción de rayos-X de monocristal por nuestro grupo veinte años después. Al mismo tiempo el grupo ha reportado la síntesis y caracterización estructural de un ligando ONN análogo, a partir de la mono-condensación de la ferrocenoilacetona y la *o*-fenilendiamina.⁴⁶ Este ligando ha sido ampliamente utilizado como precursor de complejos híbridos inorgánicos-organometálicos que han sido recientemente utilizados como bloques de construcción en la síntesis de nuevos metalopolímeros de inserción.³³

Entre el 2004 y el 2008 se reportaron nuevos ligandos tridentados clasificados según sus hetero-átomos coordinantes como ligandos: {ONS}, {ONO} y {ONN}; todos ellos han sido obtenidos mediante la reacción de formación del enlace “azometino” descrito anteriormente (ver Esquema 4.1).

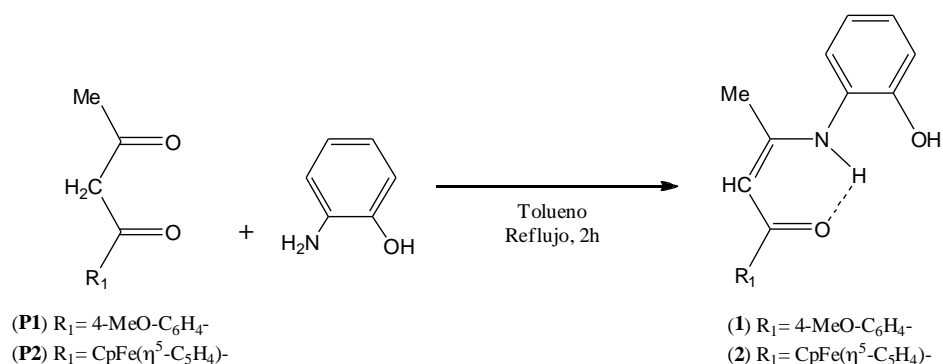
Según los reportes encontrados en la literatura, los ligandos tridentados orgánicos y organometálicos descritos anteriormente pueden existir en disolución como una mezcla de las formas tautoméricas enaminona y ceto-imina (iminona) en el caso de los ligandos ONN. Sin embargo, en el caso de los ligandos ONO, estos pueden existir en las formas tautoméricas enaminona y enol-imina. (ver esquema 4.2).⁸⁸



Esquema 4.2. Posibles formas tautoméricas de hemi-ligandos ONN y ONO.

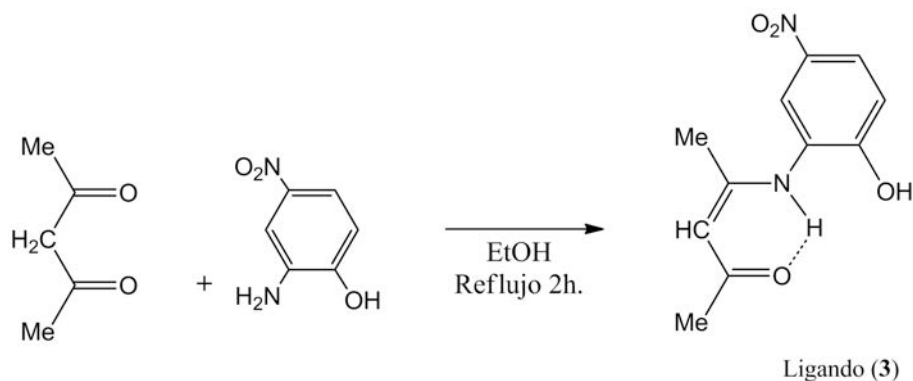
Con la finalidad de realizar la síntesis de los bloques de construcción propuestos en esta tesis doctoral se decidió emplear ligandos ONO en lugar de ligandos ONN. Estos ligandos tridentados imínicos ONO sintetizados a partir de la condensación de β -dicetonas y 2-aminofenoles (ambos apropiadamente funcionalizados) son preferidos en lugar de los ligandos ONN por tres motivos principales: **i)** la utilización de ligandos ONO previene la formación de diazepinas derivadas de la doble condensación de la β -dicetona y la diamina

empleada en cada caso, en presencia de centros metálicos como Ni^{II} y Cu^{II} ampliamente utilizados en esta tesis doctoral. **ii)** la utilización de ligandos ONO permite obtener complejos neutros en presencia de ligandos auxiliares piridinicos, lo que favorece la solubilidad de estas moléculas en diclorometano y cloroformo, solventes de uso preferente al momento de estudiar la respuesta óptica no-lineal de segundo orden (ONL-2) de dispositivos moleculares en solución. **iii)** la capacidad di-ácida de los ligandos ONO permite obtener una comunicación directa del ligando con el centro metálico diferente de la interacción $-\text{N}-\text{M}^{\text{II}}$ de mayor carácter- π en los complejos derivados de ligandos ONN. Esta diferencia queda claramente establecida al comparar las distancias cristalográficas en ambos enlaces.^{25,89} Debido a lo anterior, este primer capítulo describe la síntesis, caracterización espectroscópica y estructural, mediante FT-IR, RMN 1D y 2D y difracción de rayos-X de mono-cristal de dos ligandos ONO que contienen los grupos electro-donantes anisilo (**1**) y ferrocenilo (**2**).



Esquema 4.3. Síntesis de los ligandos base de Schiff ONO electro-donantes (**1**) y (**2**).

Además, se presenta la síntesis y caracterización de un ligando ONO electro-acceptor funcionalizado con el grupo $-\text{NO}_2$ (**3**). Estos ligandos han sido sintetizados siguiendo las metodologías presentadas en el “Capítulo 3, Métodos Experimentales”, obteniéndose cada producto con un rendimiento medianamente elevado y aislándolos en forma de polvo micro-cristalino de color rojo, blanco y amarillo, respectivamente (ver esquema 4.3 y 4.4).



Esquema 4.4. Síntesis del ligando base de Schiff ONO electro-aceptor (3)

4.2 Espectroscopía FT-IR y RMN de ^1H y ^{13}C

Los ligandos base de Schiff-ONO (1)-(3) han sido sintetizados y aislados fácilmente de acuerdo al procedimiento experimental descrito en el Capítulo 3. Estos ligandos son solubles en solventes orgánicos polares comunes pero son insolubles en solventes no polares como éter de petróleo o *n*-hexano. Además, los tres ligandos ONO son estables al aire y a temperaturas moderadamente altas. La temperatura de descomposición es de 180°, 95° y 115°C para (1), (2) y (3), respectivamente. La composición e identidad de los ligandos (1)-(3) ha sido determinada por análisis elemental, espectroscopia FT-IR, experimentos RMN de 1D y 2D y difracción de rayos-X de mono-cristal (en el caso de (1) y (2)). Los espectros FT-IR registrados en estado sólido para (1)-(3) presentan bandas características de fuerte y mediana intensidad entre 1593-1532 cm^{-1} , atribuidas a los modos vibracionales de estiramiento $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ de los fragmentos contenidos en el esqueleto base de Schiff. Además, para cada ligando, el espectro IR muestra bandas absorción débiles entre 3427-3150 cm^{-1} , atribuidas al modo vibracional de estiramiento $\nu(\text{O-H})$ de el grupo -OH contenido en el anillo *o*-fenileno. Las bandas de intensidad débil observadas entre 3073-3377 cm^{-1} en los espectros infrarrojos de los ligandos (1)-(3), han sido atribuidas a los modos vibracionales de estiramiento de los enlaces de hidrógeno intra-moleculares -N(1)-H \cdots O(2)-, presentes en cada ligando. La atribución de las principales

bandas vibracionales, ha sido realizada con la ayuda de cálculos de las frecuencias vibracionales de los ligandos (**1**) y (**2**) *vía* métodos computacionales (Capítulo 5). El espectro RMN de ^1H del ligando (**1**) revela las señales esperadas para la molécula propuesta en el Esquema 4.3, tres singletes a 1.71, 5.71 y 12.27 ppm con integraciones respectivas de 3H:1H:1H, asignados a las resonancias de protones: CH_3 -, $-\text{CH}=\text{}$ y $=\text{NH}$ -, respectivamente, estas señales son características del esqueleto enaminona (ver esquema 4.2, página) presente en este tipo de ligandos ONO. Por otra parte, la resonancia de protón observada como una señal singlete a 3.84 ppm (3H) ha sido atribuida al grupo metoxilo ($-\text{OMe}$), contenido en (**1**), basándose en reportes encontrados en la literatura.⁹⁰

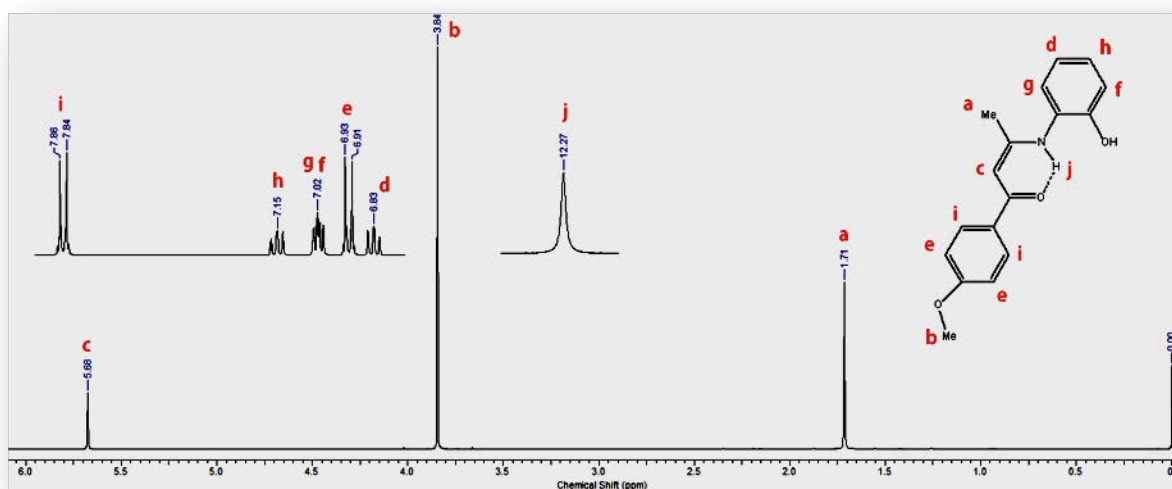


Figura 4.1. Espectro RMN de ^1H del ligando (**1**), registrado a 20°C en CD_3Cl . La asignación de las señales ha sido realizada según el esquema indicado en la presente figura.

Por otro lado, los fragmentos aromáticos presentes en (**1**), han sido completamente atribuidos como cuatro dobletes y dos tripletes (ver figura 4.1). En el caso del metaloligando (**2**), es posible observar las señales antes descritas para el esqueleto enaminona a 1.73, 5.30 y 11.80 ppm (relación de integración 3H:1H:1H) y la presencia de tres singletes agudos a 4.17, 4.38 y 4.73 ppm (relación de integración 5H:2H:2H), atribuidos a los protones contenidos en el fragmento ferrocenilo: Cp (5H) y Cp mono-sustituido α (2H) y

$\beta(2H)$, respectivamente. Además, los dos dobletes y dos tripletes observados en la región aromática han sido atribuidos mediante experimentos de RMN 1D y 2D, al anillo *o*-fenileno (relación de integración $1H : 2x1H : 1H$) (ver Capítulo 3). Además, resulta importante señalar que en ambos ligandos la resonancia del protón $-OH$ no fue observada. Las identidades de los ligandos (**1**) y (**2**) fueron confirmadas mediante espectroscopia de RMN de ^{13}C . En el espectro del ligando (**1**), fue posible observar 15 líneas, mientras que para el ligando (**2**) se observaron 14 líneas. Estas señales han sido atribuidas a 15 y 14 tipos de carbono en cada ligando, respectivamente.

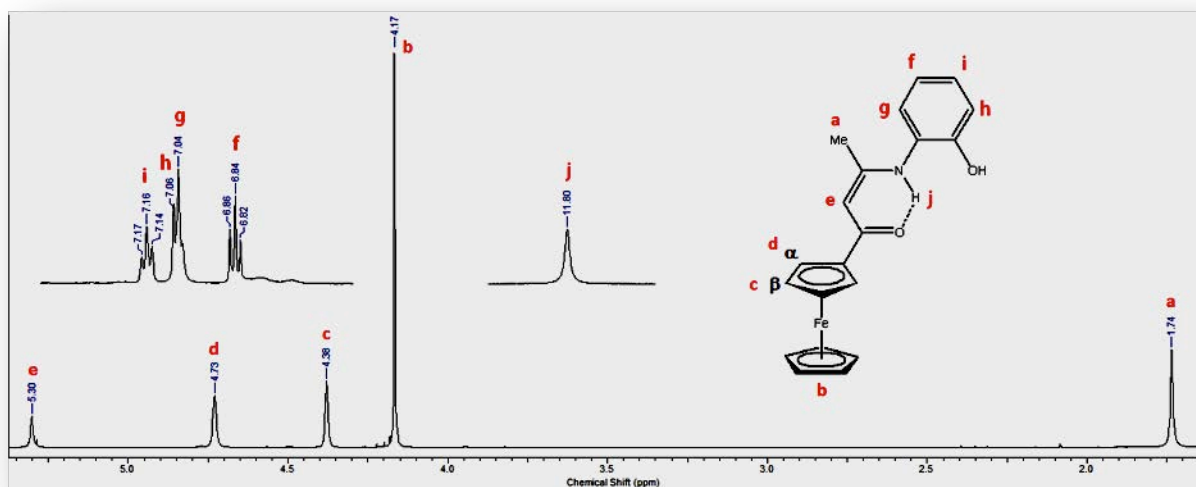


Figura 4.2. Espectro RMN de 1H del ligando (**2**), registrado a $20^\circ C$ en CD_3Cl . La asignación de las señales ha sido realizada según el esquema indicado en la presente figura.

El análisis del espectro RMN de 1H del ligando electro-aceptor (**3**) muestra tres singletes a 1.85 (3H), 2.43 (3H) y 5.27 (1H) ppm, atribuidos a los protones $-CH_3$ y $-CH=$ presentes en el esqueleto enaminona del ligando (**3**). Además, los protones aromáticos fueron identificados positivamente como dos dobletes y un singlete a 6.46 ppm (2H), 7.69 ppm (2H) y 8.13 ppm (1H), respectivamente. Finalmente, las dos señales a 5.43 ppm (1H) y 11.94 ppm (1H) permiten identificar la presencia de los protones $Ph-OH$ y $C=N-H$, que

indican que los tres ligandos ONO (**1**)-(3) existen solo en la forma tautomérica enaminona en disolución.

4.3 *Difracción de rayos-X de monocristal*

Las estructuras moleculares de los ligandos (**1**) y (**2**) han sido autenticadas mediante difracción de rayos-X de mono-cristal. Los datos cristalográficos experimentales correspondientes a cada mono-cristal están indicados en las tablas indexadas en la sección Anexos. En las Tablas 4.1 y 4.2, es posible encontrar una selección de las distancias y ángulos de enlace de los ligandos (**1**) y (**2**). Los diagramas ORTEP correspondientes a (**1**) y (**2**) están dados en las Figuras 4.3 y 4.4, respectivamente.

En el caso del ligando tridentado ONO (**1**) fue posible obtener dos mono-cristales con sistemas cristalinos diferentes en función del solvente de cristalización utilizado. En diclorometano este ligando cristaliza en el grupo espacial no-centrosimétrico Tetragonal “ $P-4_2 2_1 c$ ” dando mono-cristales incoloros, denominado polimorfo 1 (**Po1**), mientras que al realizar la cristalización en MeOH este compuesto cristaliza en el grupo espacial Monoclínico “ $P2_1/n$ ” dando en este caso mono-cristales de color naranja, polimorfo 2 (**Po2**). Ambas formas polimórficas contienen 8 y 4 moléculas en la celda unitaria, respectivamente, y en cada caso la estructura ha sido resuelta con valores satisfactorios de R_1 y wR_2 (ver tabla A4.1).

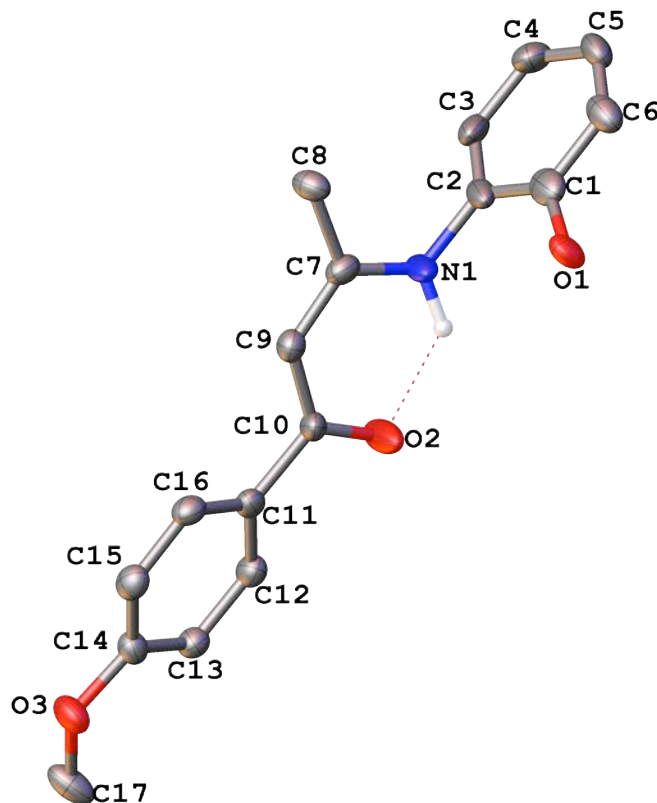


Figura 4.3. Estructura molecular del ligando (1), **Po1**, mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrogeno han sido omitidos por claridad, excepto el puente de hidrogeno intra-molecular. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 60%.

Al analizar los datos contenidos en las tablas 4.1 y 4.2, se puede observar que la estructura molecular de (1), presenta un fragmento planar que consiste en el ciclo { $\cdots\text{O}(2)\text{-C}(10)\text{-C}(9)\text{-C}(7)\text{-N}(1)\text{H}\cdots$ }. Este esqueleto corresponde al heterociclo formado por un puente de hidrógeno intra-molecular entre el N(1)-H y el O(2), donde los átomos de carbono exhiben una hibridación sp^2 . Teniendo en cuenta las distancias de enlace mostradas en la tabla 4.1 para el fragmento heterocíclico {O(2) hasta N(1)}, es posible observar una importante deslocalización- π a través del sistema; esta deslocalización ha sido previamente reportada en la literatura para ligandos tridentados que contienen sistemas ceto-aminicos análogos.^{46-48,50-52} Sin embargo, el grupo anisilo y el anillo fenólico están desviados en 24°

y 92°, respectivamente, en relación al plano medio calculado para el heterociclo {N(1) hasta O(2)} en el estado sólido a 150(2) K.

Tabla 4.1. Distancias de enlace seleccionadas (Å) para los ligandos (1) y (2).

Distancias de enlace	Ligando (1) (Po1)	Ligando (2)
C(1)-O(1)	1.361(7)	1.369(3)
C(2)-N(1)	1.433(6)	1.412(4)
N(1)-C(7)	1.334(6)	1.351(4)
C(7)-C(8)	1.498(6)	1.509(4)
C(7)-C(9)	1.383(6)	1.386(4)
C(9)-C(10)	1.407(6)	1.414(4)
C(10)-O(2)	1.262(5)	1.277(3)
Fe(1)-C(Cp) (<i>promedio</i>)		2.049
Fe(1)-C(Cp')(<i>promedio</i>)		2.049
C(CNT)-Fe(1)		1.656
C'(CNT)-Fe(1)		1.652
C(10)-C(11)	1.496(6)	
C(14)-O(3)	1.367(5)	
O(3)-C(17)	1.432(5)	

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄, CNT = centroide.

Por otra parte, el ligando ONO (2) cristaliza en el grupo espacial centro-simétrico Triclínico P1 (ver Figura 4.4). La unidad asimétrica de este cristal consiste en tres moléculas independientes asociadas entre sí a través de enlaces de hidrógeno (ver Figura 4.5). Además, la estructura molecular de (2), revela características similares que en el caso del ligando (1). El plano medio del heterociclo {···O(2)-C(10)-C(9)-C(7)-N(1)H···} es casi coplanar con respecto al anillo ciclopentadienilo sustituido (Angulo diedro = 9.61°), mientras que el anillo *o*-fenileno está orientado 32.29° fuera del mismo plano medio. Las distancias de enlace presentes en el esqueleto ceto-amina, son similares a las observadas para el ligando (1), indicando que el sistema electrónico “ π ” en el ligando (2) también se encuentra parcialmente deslocalizado a través del *pseudo*-heterociclo formado como consecuencia del enlace de hidrógeno intra-molecular.⁴⁶ Al analizar los parámetros métricos del fragmento organometálico es posible observar un modo de coordinación

típico, $\eta^5\text{-Fe-}\eta^5$, donde el átomo de hierro es coordinado al anillo ciclopentadienilo con distancias Cp-Fe de 1.652 y 1.656 Å, para los ciclopentadienilos sustituido y no sustituido, respectivamente. Los dos ligandos carbo-cíclicos están esencialmente paralelos entre sí, con un ángulo -Cp-Fe-Cp de 178.03° .

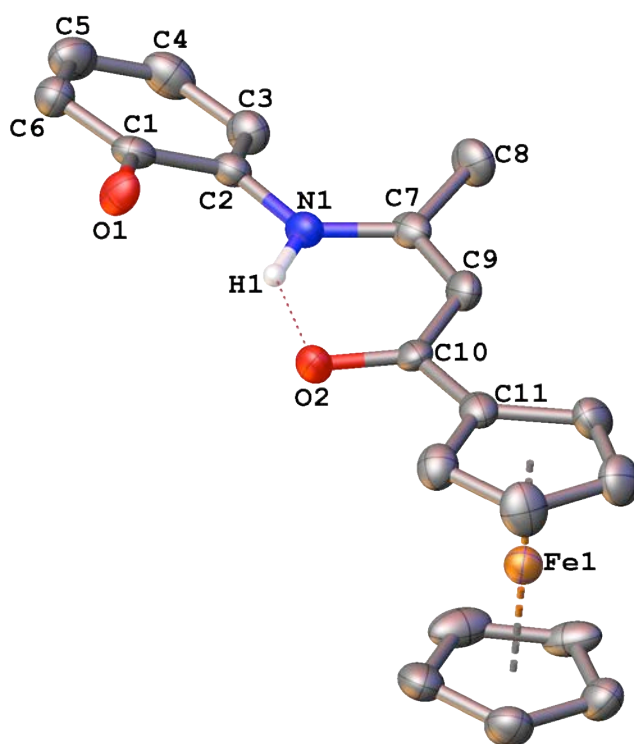


Figura 4.4. Estructura molecular del ligando (2) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrogeno han sido omitidos por claridad, excepto el puente de hidrogeno intra-molecular. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 60%.

Tabla 4. 2. Ángulos de enlace seleccionados (°) para los ligandos (1) y (2).

Ángulos de enlace	Ligando (1) (Po1)	Ligando (2)
C(2)-C(1)-O(1)	127.8(5)	127.7(3)
C(6)-C(1)-O(1)	111.3(6)	122.7(3)
C(7)- N(1)-C(2)	124.6(4)	130.6(2)
N(1)-C(7)-C(8)	118.3(4)	120.6(3)
N(1)-C(7)-C(9)	121.1(4)	120.3(3)
C(10)-C(9)-C(7)	124.8(4)	124.5(3)
C(9)-C(10)-O(2)	122.7(4)	122.7(3)
C(11)-C(10)-O(2)	118.5(4)	118.3(3)
CNT-Fe(1)-CNT		178.03
C(14)-O(3)-C(17)	117.0(4)	
C(13)-C(14)-O(3)	115.3(4)	
C(15)-C(14)-O(3)	125.0(4)	

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄, CNT = centroide

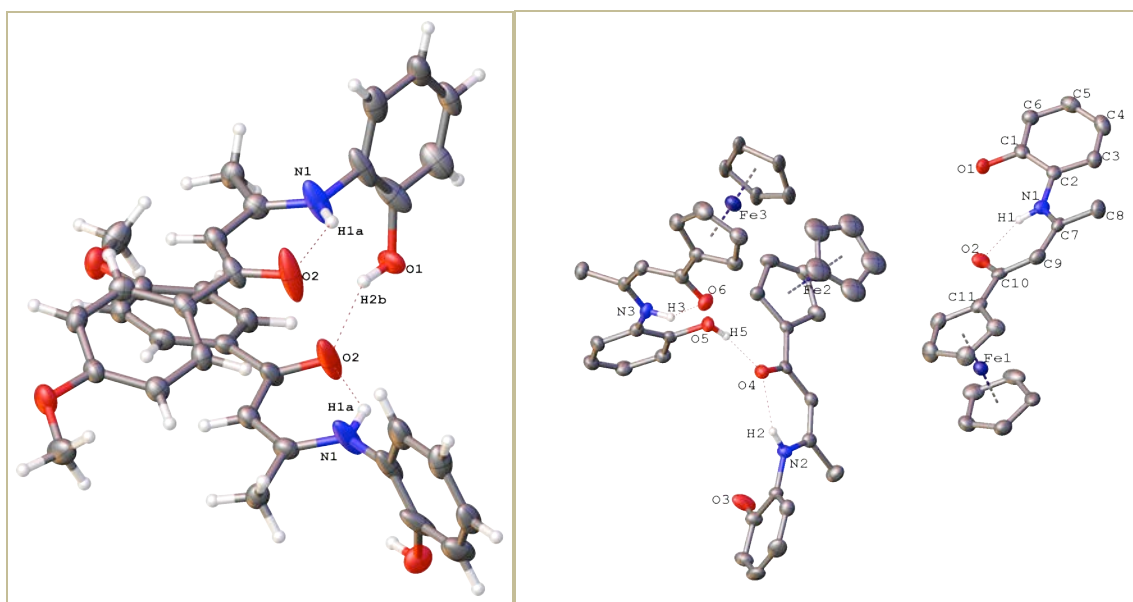


Figura 4.5. Diagrama del empaquetamiento cristalino de los ligandos (1) (izquierda) y (2) (derecha) mostrando el ordenamiento molecular presente en la red cristalina a través de puentes de hidrógeno intra- e inter-moleculares, calculados en función de las posiciones atómicas determinadas anisotrópicamente.

Adicionalmente, es importante notar que la estabilización de la estructura cristalina de los ligandos **(1)** y **(2)**, puede atribuirse a la formación de enlaces de hidrogeno intra- e inter-moleculares, que involucran las unidades “C=N-H” y “C=O”, contenidas en cada molécula de **(1)** o **(2)** (ver Figura 4.5). Las distancias de enlace de hidrógeno calculadas para **(1)** y **(2)**, pueden ser observados en la Tabla 4.3 y los enlaces de hidrógeno calculados, presentes en el empaquetamiento cristalino de **(1)** y **(2)**, están dados en la Figura 4.5. El análisis de los empaquetamientos cristalinos muestra que los enlaces de hidrógeno (posiciones estimadas) involucrados en cada caso resultan determinantes en la organización molecular presente en el estado sólido.

Tabla 4. 3. Parámetros de interacción de enlaces de hidrógeno calculadas para los ligandos **(1)** y **(2)**.

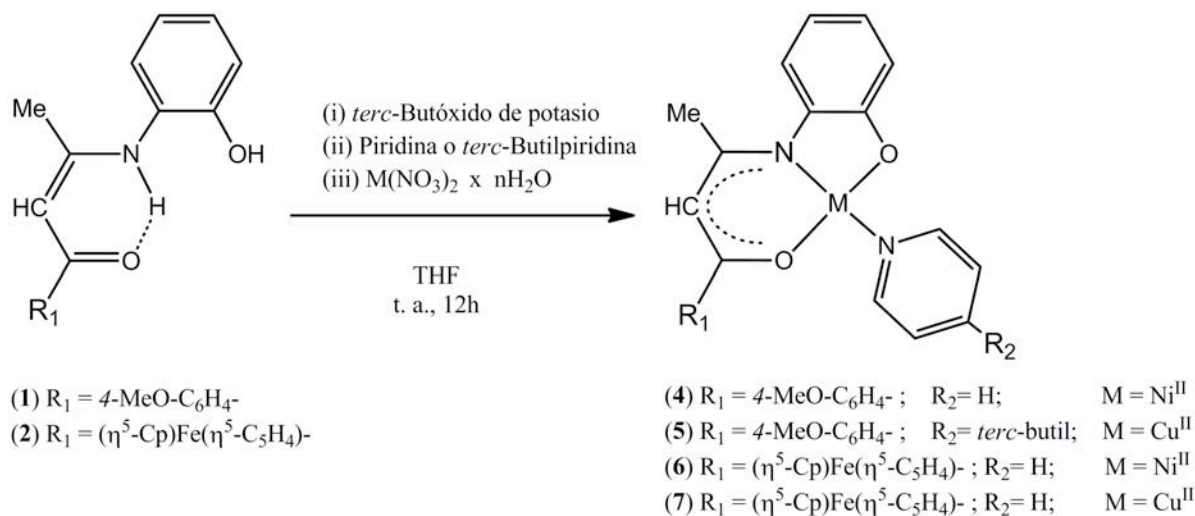
Ligando	Dador-H \cdots Aceptor	D-H(Å)	H \cdots A(Å)	D \cdots A(Å)	D-H \cdots A(°)
(1)	N(1)-H(1a)...O(2)	0.88	1.98	2.67	133.6
	O(1)-H(1b)...O(2)	0.84	1.88	2.64	148.2
(2)	N(3)-H(3a)...O(5)	0.88	1.93	2.65	138.8
	N(1)-H(1a)...O(1)	0.88	1.92	2.64	138.7
	O(4)-H(4a)...O(1)	0.84	1.80	2.63	167.4
	N(2)-H(2a)...O(3)	0.88	2.03	2.68	129.8
	O(6)-H(6a)...O(3)	0.84	1.82	2.65	167.2
	N(3)-H(3a)...O(5)	0.88	1.93	2.65	138.8

En este capítulo se ha descrito la síntesis y la completa caracterización de tres ligandos ONO funcionalizados: **(1)** y **(2)**, electro-dadores y **(3)** electro-aceptor. La preparación de estos nuevos ligandos tridentados base de Schiff, nos proporcionó los bloques de construcción apropiados para la síntesis de nuevos complejos tridentados y aductos dipolares con respuestas ópticas no-lineales de segundo orden (ONL-2).

CAPÍTULO 5. Complejos $[\{D-ONO\}M^{II}\{Py\}]$ electrodonantes.

5.1 Introducción

En los últimos años, numerosos grupos de investigación han mostrado interés en investigar complejos de metales de transición di- y tri-valentes, resultantes de la coordinación de ligandos base de Schiff ONX, donde X= O, N o S.^{15,31,34,38,46–48,88,89} Estos ligandos pueden ser fácilmente sintetizados a partir de la condensación de un derivado de salicilaldehído o una β -dicetona con una amina determinada (ver Figura 1.5a), obteniendo ligandos tridentados mono- o di-aniónicos. Los complejos resultantes, podrían presentar tres tipos principales de geometría dependiendo de las condiciones en las que se realice la coordinación del o los centros metálicos en cuestión. Por un lado: **i)** Si la reacción se realiza en ausencia de un ligando auxiliar que ocupe el cuarto sitio de coordinación vacante, existen dos posibilidades: **1)** el producto de la reacción presentará una estructura dimérica en que los átomos de oxígeno contenidos en el ligando tridentado comunican dos centros metálicos en una estructura plano-cuadrada doble o **2)** dos ligandos ONX coordinarán al mismo centro metálico formando un complejo octaédrico. Por otra parte, **ii)** si la reacción de coordinación se realiza en presencia de un ligando auxiliar (reacción *template, one-pot*), este ocupará el cuarto sitio de coordinación en el complejo mononuclear plano-cuadrado resultante. Sin embargo, existen pocos reportes en la literatura que utilicen β -dicetonas como columna vertebral de ligandos ONX, presumiblemente atribuido a las mayores dificultades sintéticas que implica la síntesis de β -dicetonas, en comparación con la gran disponibilidad comercial de salicilaldehídos en el mercado, además de la diferencia de reactividad entre ambos precursores frente a las aminas primarias. No obstante, las β -dicetonas ofrecen mayores ventajas al momento de preparar complejos del tipo $[\{D-ONO\}M^{\text{II}}\{\text{Py}\}]$, como son una mayor solubilidad, flexibilidad y estabilidad de los complejos resultantes. Debido a esto, el presente capítulo describe la síntesis, caracterización y estudio de nuevos complejos asimétricos ONO construidos utilizando como materiales de partida los ligandos **(1)-(3)**, derivados de precursores β -dicetónicos funcionalizados con grupos electro-donantes (ver Esquema 5.1, 5.2 y 5.3).



Esquema 5.1. Síntesis de Complejos base de Schiff ONO funcionalizados con grupos electro-donantes (4)-(7).

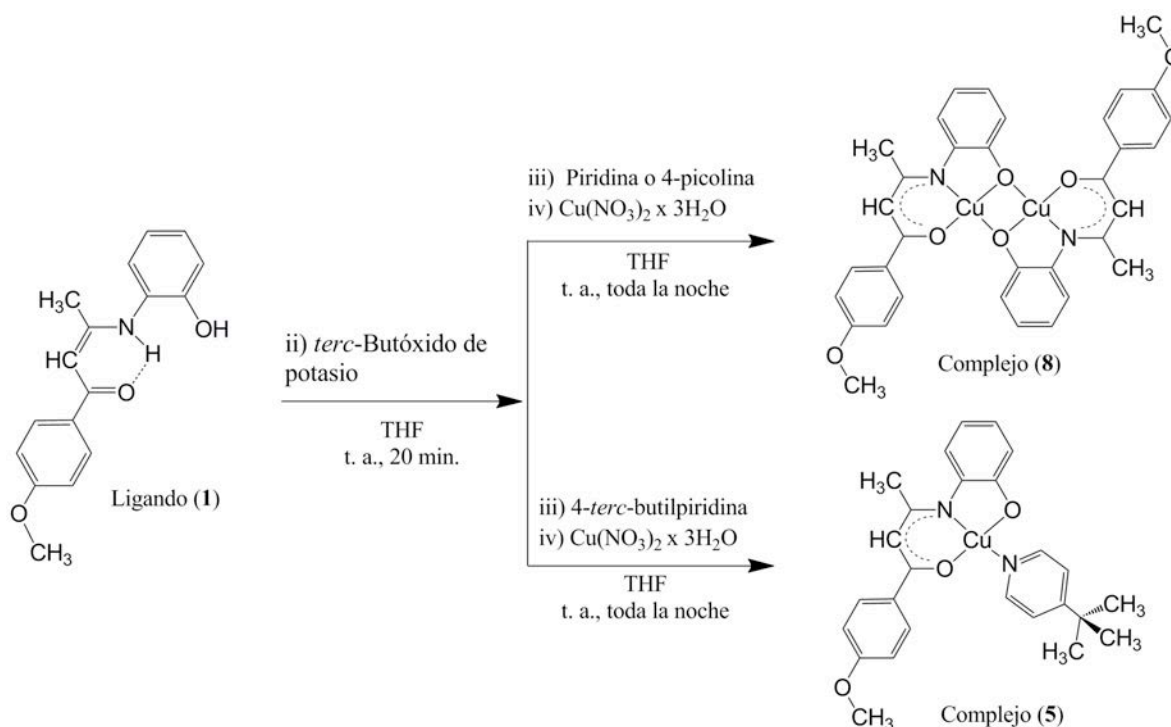
5.2 Resultados y discusiones

5.2.1 Complejos derivados de ligandos base de Schiff ONO electro-donantes (4)-(8).

Los ligandos tridentados (1) y (2) preparados anteriormente, fueron utilizados para sintetizar nuevos complejos plano-cuadrados (4)-(7), según la metodología de síntesis *one-pot* descrita en el Capítulo 3, en donde los ligandos ONO (1) y (2) de fórmula general H_2L son doblemente desprotonados mediante la acción del *tert*-butóxido de potasio, generando ligandos dianiónicos del tipo L^{2-} que, posteriormente, fueron estabilizados *in situ* por la adición del ligando auxiliar piridina (complejos 4, 6 y 7) o *tert*-butilpiridina (complejo 5) y la sal de nitrato del metal(II) correspondiente, obteniendo la primera familia de complejos

ONO (**4**)-(7). Estos nuevos complejos neutros derivados de ligandos base de Schiff ONO son fácilmente sintetizados mediante la bien conocida *vía template*,^{15,51,88,89} utilizando proporciones equimolares de (**1**) y (**2**) en relación a las sales: nitrato de níquel(II) hexahidratado o nitrato de cobre(II) trihidratado, según corresponda. Sin embargo, es necesario utilizar un exceso (relación molar $H_2L:Py = 1:3$) de ligando auxiliar para maximizar el rendimiento en la obtención de los complejos plano-cuadrados respectivos (ver esquema 5.1). Los complejos plano cuadrados electro-donantes fueron aislados como sólidos microcristalinos, con rendimientos entre el 70-75%. Además, resulta importante destacar que mediante la síntesis *vía template* desarrollada en esta tesis doctoral es posible obtener mejores rendimientos a temperatura ambiente (t.a.) que los reportados en la literatura, en donde se prefiere el uso de las sales $M(CH_3COO)_2 \times nH_2O$ como fuente de iones metálicos, M^{II} ,⁹¹ debido a que proporciona el medio básico necesario para desprotonar el ligando ONO. Por el contrario, la metodología desarrollada en nuestro laboratorio permite desprotonar de manera más eficiente los ligandos H_2L y evitar la descomposición de los precursores por acción de la temperatura, alcanzando mejores rendimientos en las síntesis de complejos ONO de Ni^{II} y Cu^{II} que contienen piridinas como ligandos auxiliares.

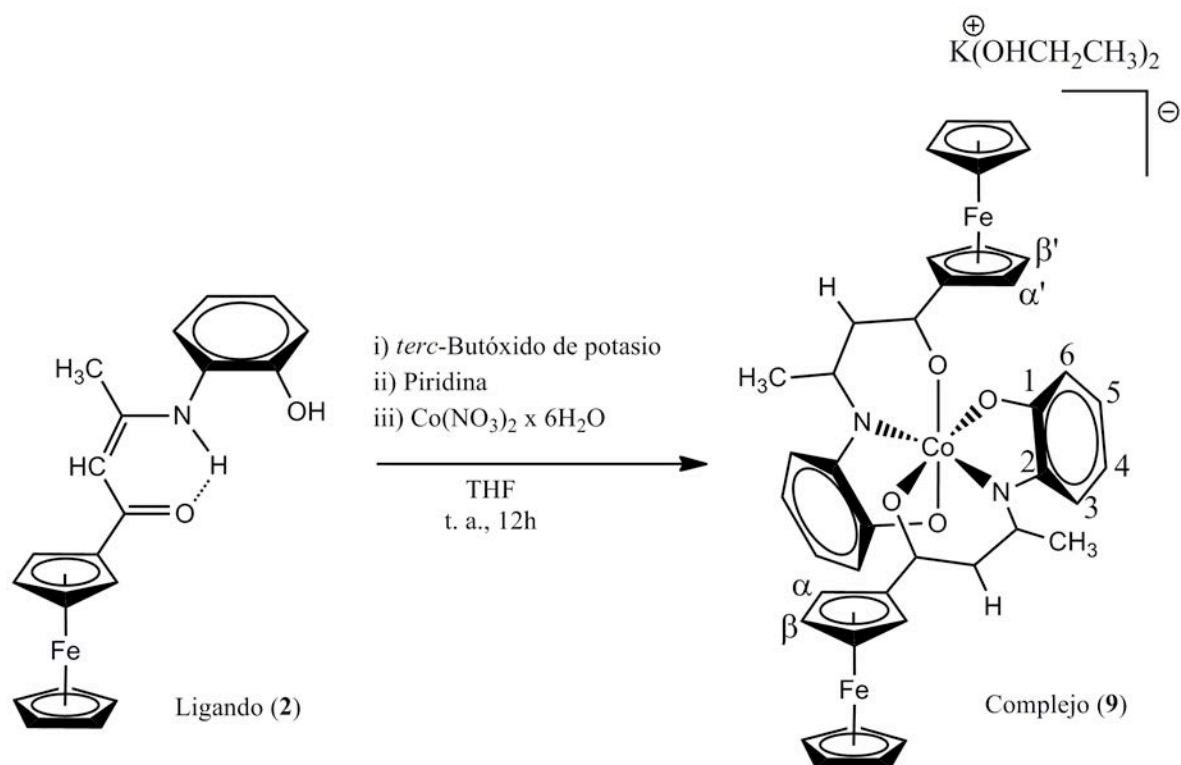
Cabe señalar que al estudiar la reactividad del ligando ONO (**1**) frente al ion metálico Cu^{II} en presencia de diferentes ligandos auxiliares: piridina, 4-metil-piridina (4-picolina) y 4-*terc*-butil-piridina (ver Esquema 5.2), en variadas relaciones molares, $H_2L : Py$ (1:1.5; 1:2; 1:3 y 1:4), se obtienen dos resultados: i) cuando se utiliza piridina y 4-picolina en las relaciones molares indicadas anteriormente, siempre se obtiene el complejo (**8**) que contiene dos puentes fenóxido, $Cu^{II}-O-Cu^{II}$, que comunican ambos centros metálicos. Estos puentes están formados por dos ligandos ONO (**1**) que se coordinan desplazando los ligandos auxiliares 4-picolina y piridina. Por otra parte, cuando se utiliza 4-*terc*-butil-piridina como ligando auxiliar en las diferentes proporciones descritas anteriormente, es posible aislar el complejo (**5**), que contiene un centro de Cu^{II} y el ligando auxiliar coordinado en la cuarta posición. Cada producto obtenido de estas reacciones fue caracterizado mediante espectroscopía FT-IR y espectrometría de masas, utilizando muestras de mono-cristales de los complejos (**5**) y (**8**) como referencias.⁸⁹



Esquema 5.2. Síntesis de Complejos base de Schiff ONO electro-donantes (5) y (8).

5.2.2 Complejo (9)

Todos los intentos para obtener complejos plano-cuadrados análogos a (6) y (7), utilizando Co^{II} como centro metálico y piridina como ligando auxiliar resultaron infructuosos. Sin embargo, cuando la mezcla de reacción fue expuesta al aire, fue posible aislar el complejo iónico de Co^{III} (9).⁹² Este complejo octaédrico fue aislado y caracterizado mediante, espectroscopía FT-IR, RMN de ^1H y ^{13}C , difracción de rayos-X de mono-cristal y análisis elemental. El protocolo de síntesis se incluye en el Capítulo 3 (ver Esquema 5.3).



Esquema 5.3. Síntesis del Complejo base de Schiff ONO octaédrico (9).

Finalmente, es importante señalar que los complejos ONO funcionalizados con grupos electro-dadores (4)-(8), exhiben una buena solubilidad en diclorometano, acetona, THF, DMSO y DMF e insolubilidad en etanol, metanol, dietiléter y solventes no-polares comunes como éter de petróleo o *n*-hexano. Por su parte, el complejo iónico (9) presenta buena solubilidad en la mayoría de los solventes comunes como diclorometano, acetona, THF, EtOH, H_2O , etc., y solo presenta insolubilidad en solventes no-polares como *n*-hexano y éter de petróleo. Los complejos (4)-(9) son estables al aire y su temperatura de descomposición se encuentra en un rango entre los 160-180°C. Además, la composición e identidad de estos complejos fue autenticada mediante análisis elemental, espectroscopía FT-IR y experimentos RMN mono- y bi-dimensionales (ver Capítulo 3).

5.3. Espectroscopia FT-IR y RMN de ^1H y ^{13}C .

Los espectros FT-IR de los complejos (**4**)-(7) registrados en estado sólido, muestran las bandas características de los ligandos precursores correspondientes. Además, resulta importante destacar que en todos los casos es posible notar la obvia ausencia de las bandas de estiramiento correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{NH})$ y $\nu(\text{OH})$, confirmando la coordinación del ión M^{II} en cada caso. La Figura 5.1 muestra la comparación entre los espectros FT-IR del complejo (**4**) y su ligando correspondiente (**1**).

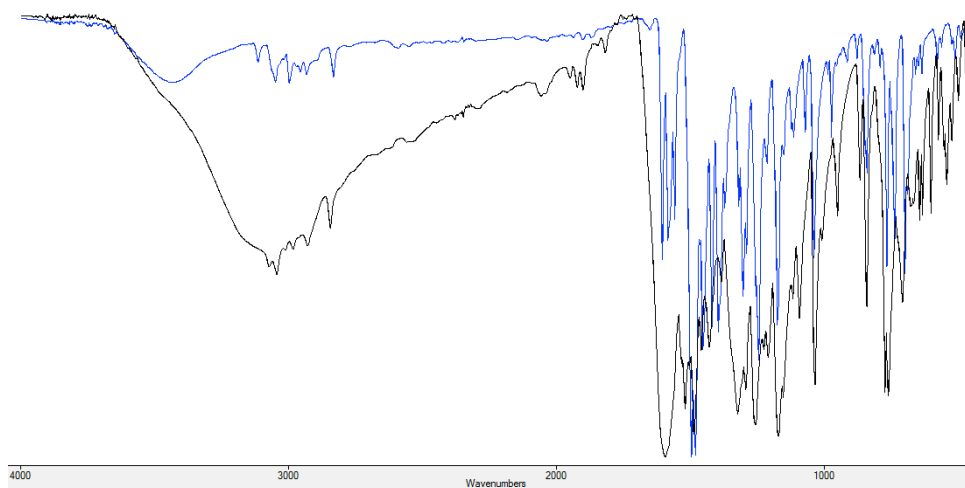


Figura 5.1. Espectros FT-IR del ligando (**1**) en negro y el complejo (**4**) en azul, registrados en discos de KBr.

La atribución de las principales bandas de absorción ha sido realizada utilizando los resultados obtenidos mediante el uso de química computacional y se muestran en la Tabla A.22.

Por otra parte, el espectro RMN de ^1H del complejo (**4**), muestra un patrón de resonancia concordante con el propuesto para el esqueleto orgánico $\{-\text{C}(\text{O})=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\}$ correspondiente al ligando ONO, contenido en el complejo (**4**); así, las señales correspondientes al $-\text{CH}_3$ y $=\text{CH}-$ son observados a 2.61 y 5.97 ppm, respectivamente,

situándose a campo más bajo que las señales del ligando precursor (**1**), probablemente afectados por la influencia electrónica del centro metálico Ni^{II} . El anillo aromático *o*-fenileno presente en el complejo ONO, ha sido caracterizado por seis dobletes y dos tripletes, asignados mediante las técnicas de RMN bi-dimensional HMQC y HMBC (ver Capítulo 3 y Figura 5.2).

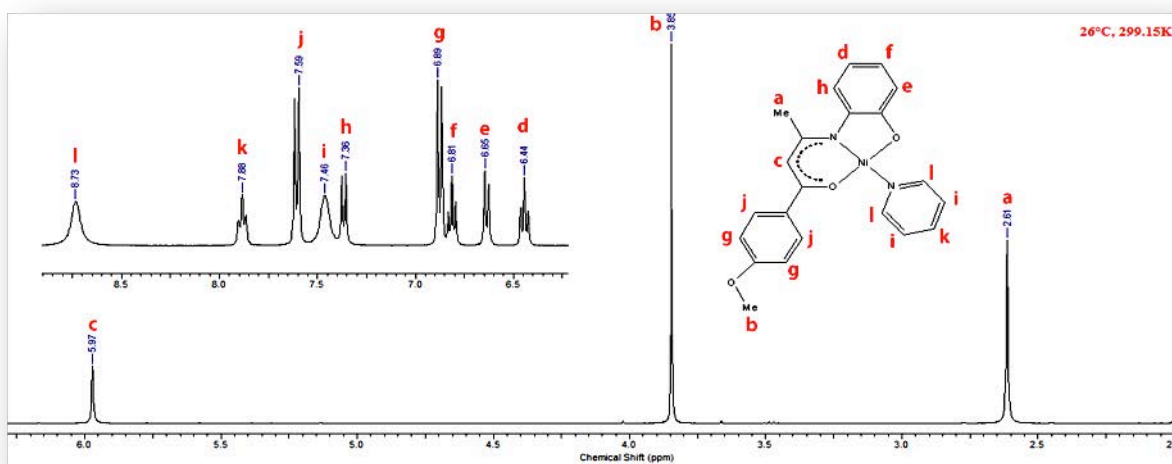


Figura 5.2. Espectro RMN de ^1H del complejo (**4**), registrado a 20°C en CD_2Cl_2 . La asignación de las señales ha sido realizada según el esquema indicado en la figura.

Para el complejo análogo (**6**), el espectro RMN de ^1H muestra un patrón de resonancia concordante con las señales esperadas para el ligando organometálico precursor (**2**). De la misma forma que el espectro del complejo (**4**), los protones $-\text{CH}_3$ y $=\text{CH}-$ son observados a campo más bajo que en el espectro del ligando respectivo, 2.49 y 5.60 ppm, respectivamente, desplazamiento atribuido de igual manera al efecto del Ni^{II} en la molécula. Se observaron, además, dos dobletes y dos tripletes correspondientes a la resonancia de los protones contenidos en el anillo aromático (i, f, h y g en Figura 5.3). Asimismo, es posible observar las tres señales características del fragmento ferrocenil mono-sustituido (ver Figura 5.3), que permite comprobar la coordinación del ligando (**2**) sobre el centro de Ni^{II} . Finalmente, el fenómeno más remarcable es el que se observa al analizar el espectro de

RMN de protones del complejo (**4**), registrado en CD_2Cl_2 a 25°C , en donde solo es posible ver dos singletes anchos identificados como “i” y “j” en la Figura 5.3, en lugar de dos dobletes como se espera teóricamente. Debido a lo anterior, se realizó una espectrometría de masas al sólido recuperado del tubo de RMN, confirmando la estabilidad del complejo y la presencia de la piridina (*Molecular ion peak*, M^+ : 496.04). Finalmente, se registraron espectros RMN de ^1H en CD_2Cl_2 desde 299.15K hasta 253.15K, observándose el doblete “a” a 7.45 ppm y el triplete “b” a 8.65 ppm, a partir de 270.15K y 289.15K, respectivamente, logrando atribuir completamente los protones presentes en el ligando auxiliar (ver Figura 5.4). Este problema de resolución en el espectro a temperatura ambiente, sugiere una rotación impedida de la piridina alrededor del eje Ni-N, causada por el voluminoso grupo ferrocenilo (ver Figura 5.4).

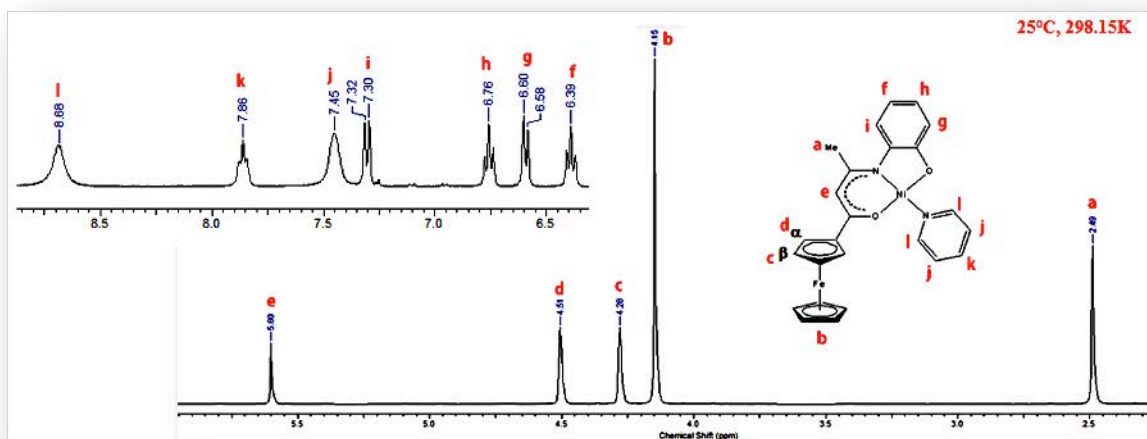


Figura 5.3. Espectro RMN de ^1H del complejo (**6**), registrado a 20°C en CD_2Cl_2 . La asignación de las señales ha sido realizada según el esquema indicado en la figura.

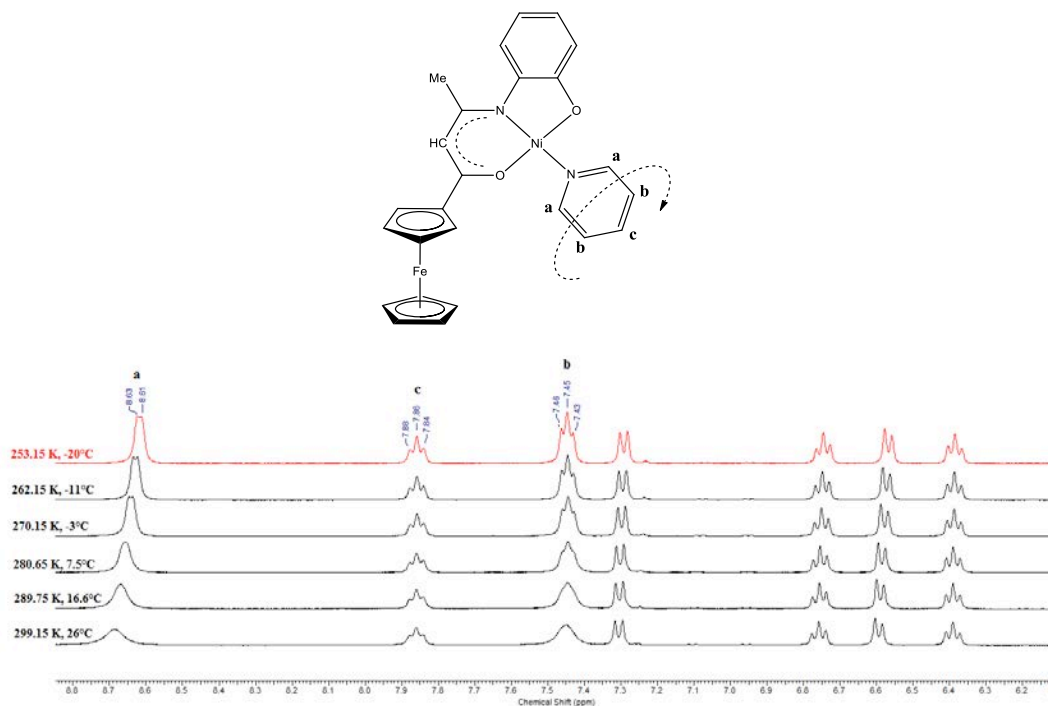


Figura 5.4. Espectro RMN de ^1H NMR del complejo (6), registrado en CD_2Cl_2 , en un rango de temperatura entre 253.15 y 299.15 K.

Por otra parte, los espectros RMN de ^{13}C entregan dieciocho líneas para el complejo (4) y diecisiete líneas para el complejo (6), correspondientes a dieciocho y diecisiete tipos de átomos de carbono presentes en cada compuesto, respectivamente. La atribución de cada señal fue realizada basándose en experimentos de RMN 2D.

Finalmente, los complejos de Cu^{II} (5) y (7), fueron satisfactoriamente caracterizados, en una primera aproximación, mediante la comparación de los espectros FT-IR obtenidos con los espectros FT-IR de sus contrapartes análogas de Ni^{II} (4) y (6). Además, ambos complejos de Cobre(II) fueron autenticados a través de análisis elemental y espectrometría de masas (ver Capítulo 3). Asimismo, la mayor parte de los compuestos presentados en esta tesis doctoral fueron estudiados mediante difracción de rayos-X de mono-cristal. De manera complementaria, los espectros FT-IR de los ligandos y complejos funcionalizados con sustituyentes electro-dadores fueron estudiados y discutidos utilizando

resultados obtenidos a partir de cálculos computacionales realizados para ligandos y complejos ONO seleccionados (Ver sección 5.3.1).

5.3.1. Espectros infrarrojos de los complejos de Cu^{II} (**5**) y (**8**).

Las bandas observadas en los espectros FT-IR registrados en estado sólido de (**5**) y (**8**), fueron atribuidas basándose en los cálculos de frecuencias a partir de las optimizaciones de geometría obtenidas mediante cálculos DFT (ver Capítulo 3). La Tabla 5.1, muestra una selección de las bandas experimentales y calculadas de los complejos (**5**) y (**8**). Las frecuencias calculadas muestran un buen acuerdo con los datos espectrales experimentales. Las características más sobresalientes de los espectros de (**5**) y (**8**) son las bandas intensas registradas en el rango 1604-1584 y 1587-1466 cm^{-1} , respectivamente, asignadas a las vibraciones de estiramiento $\nu(C\equiv C)$, $\nu(C\equiv N)$ y $\nu(C\equiv O)$ correspondientes al esqueleto del ligando base de Schiff contenido en cada complejo. Por otro lado, las bandas débiles observadas a 3040 y 3049 cm^{-1} para (**5**) y (**8**), respectivamente, son atribuidos a las vibraciones $\nu(C-H)$ correspondientes a los anillos aromáticos contenidos en cada complejo, mientras que las bandas encontradas a 2926 y 2864 cm^{-1} en el espectro de (**5**) y a 2932 y 2830 cm^{-1} en el espectro de (**8**), son características de las vibraciones $\nu(C-H)$ alifáticas. Las bandas de mediana intensidad, observadas a 1242 y 1244 cm^{-1} para (**5**) y (**8**), respectivamente, son atribuidas a los modos de vibración ν_{asym} del fragmento CH_3-O-Ph . Los modos de deformación de los enlaces C-H en (**5**) y (**8**), son visualizados a 734 y 772 cm^{-1} , respectivamente. Por lo tanto, es posible afirmar que los resultados computacionales obtenidos son consistentes con las características estructurales de ambos compuestos, posteriormente contrastadas mediante difracción de rayos-X de monocristal (ver Figuras 5.7 y 5.8).

Tabla 5. 1. Frecuencias calculadas y experimentales de los complejos (**5**) y (**8**).

	^a Calculadas	8 ^b	5 ^b
$\nu(\text{C-H arilo})$	3089(w)	3049(w)	3040(w)
$\nu(\text{C-H, -OCH}_3)$	2992(w)	2932(w)	2926(w)
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2949(w)	2830(w)	2864(w)
$\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu(\text{C}\equiv\text{N}), \nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1587(s)-1466(s)	1581(s)-1485(s)	1604(s)-1584(s)
$\nu_{\text{asym}}(\text{C-H, C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3)$	1240(m)	1244(m)	1242(m)
$\delta(\text{C-H})$	719(m)	772(m)	734(m)

^a en cm^{-1} . ^b registrado en disco de KBr

5.3.2. Complejo Octaédrico de Co^{III} (**9**)

El FT-IR de (**9**) registrado en estado sólido, muestra un conjunto de bandas de intensidad media y fuerte en un rango entre $1637\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$, atribuidas a las vibraciones de estiramiento $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, correspondientes al esqueleto base de Schiff.^{25,30,32,33,46,89,92-94} La presencia de estas bandas, así como la ausencia de la banda $\nu(\text{N-H})$ presente en el espectro del ligando precursor (**2**), sugiere la coordinación del ligando ONO al centro metálico de Co^{III} . También, es posible observar una banda de absorción débil a 3404 cm^{-1} atribuida al modo vibracional de estiramiento $\nu(\text{O-H})$, correspondiente a moléculas de EtOH libres y coordinadas, presentes en la red cristalina de (**9**) (ver Figura 5.11). Por otro lado, las bandas de absorción débiles encontradas a $2970\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$, son características de vibraciones $\nu(\text{C-H})$ alifáticas, correspondientes a las moléculas de EtOH y dietiléter presentes en la red cristalina de (**9**).

El compuesto (**9**) fue caracterizado mediante espectroscopia de RMN 1D y 2D, basándose en los desplazamientos químicos, constantes de acoplamiento y multiplicidad, así como la conectividad protón-protón encontrada en los espectros 2D. El espectro RMN de protón exhibe un patrón de resonancia consistente con la estructura propuesta en el

Esquema 5.3, e indica claramente una equivalencia magnética de los dos ligandos tridentados ONO (**2**) contenidos en el complejo (**9**). Así, la entidad ferrocenil-enaminocetonato es fácilmente identificada por tres singletes agudos observados a 2.85, 3.84 y 5.61 ppm (relación de integración 6H : 10H : 2H), respectivamente, atribuidas a los dos fragmentos $-\text{CH}_3$, a los dos anillos ciclopentadienilo (Cp) libres y a los protones metino *pseudo*-aromáticos, respectivamente, mientras que el anillo *o*-fenileno da lugar a cuatro resonancias, en concordancia con cuatro protones químicamente no-equivalentes (ver Capítulo 3). Estas señales aparecen en el rango entre 6.37-7.59 ppm, como un doblete-doble (H-4, Figura 5.3), y tres dobletes dobles (H-3, H-5 y H-6, Figura 5.3). La relación de integración calculada es de 2H : 2H : 2H : 2H, coherente con la estructura octaédrica propuesta.

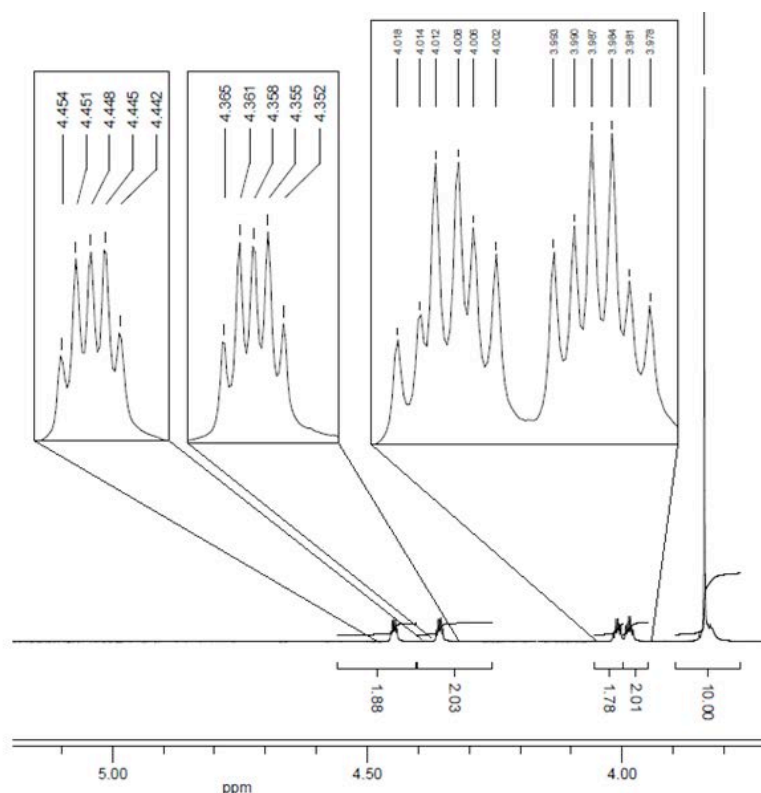


Figura 5.5. Espectro RMN de ^1H del complejo (**9**), registrado a 400 MHz en CD_3COCD_3 , mostrando las señales de los protones contenidos en las unidades Cp sustituidas y no sustituidas (relación de integración 10H:2H:2H:2H:2H).

Es importante destacar el patrón de resonancia exhibido por los cuatro multipletes, cada uno con integración 2H, a 3.98, 4.01, 4.36 y 4.44 ppm, fueron asignados a los cuatro protones magnéticamente no-equivalentes de los anillos Cp sustituidos: H_β , H_β' , H_α y H_α' , respectivamente (ver Figura 5.5). La rotación de los fragmentos ferrocenil alrededor del enlace C_{ipso} -C, es probablemente restringida por el impedimento estérico causado por la coordinación de dos metalo-ligandos (**2**) al centro de Co^{III} . Se ha reportado en la literatura un fenómeno análogo en complejos que contienen arenofilos voluminosos como el $[(\eta^5-C_5Me_5)Ru]^+$ coordinados a un salicilaldehído en modo- η^6 .^{25,30,32} Comparando los valores reportados en la literatura para protones de fragmentos ferrocenilo contenidos en complejos bi- y tri-nucleares derivados de ligandos base de Schiff ($4.17 < \delta < 4.80$ ppm), es posible notar que los protones de los fragmentos organometálicos contenidos en (**9**), presentan un corrimiento a campo alto, que se puede atribuir al incremento de densidad electrónica en el complejo aniónico resultante.

Adicionalmente, el espectro RMN de 1H de (**9**) muestra también a 1.12, 1.13 y 3.42, 3.58 ppm, dos tripletes y dos cuartetos (no señalados en la figura 5.5), atribuidos a los protones CH_3 - y $-CH_2$ -, correspondientes a moléculas de EtOH y dietiléter presentes como solvente residual en la red cristalina del complejo. A partir de la integración obtenida del espectro de (**9**), es posible determinar las proporciones entre EtOH/complejo y dietiléter/complejo como 5 y 2.5, respectivamente. Además, las señales correspondientes al etanol son más anchas que las del dietiléter, lo que sugiere un rápido intercambio entre las moléculas de etanol libres y las coordinadas al ión potasio (ver la sección cristalográfica más abajo).

Por otra parte, el espectro RMN de $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto (**9**) obtenido a 25°C en acetona- d_6 , es completamente consistente con la estructura octaédrica propuesta, incluyendo las señales asignadas a las moléculas de solvente (ver Capítulo 3). Por ejemplo, la rotación restringida del fragmento ferrocenil es correspondiente con la resonancia esperada para los cinco átomos de carbono contenidos en los anillos ciclopentadienilo sustituidos, que dan lugar a cuatro resonancias a 66.73 ($C_{\alpha'}$), 68.09 (C_α), 68.27 (C_β y $C_{\beta'}$),

y a 83.35 ppm para los carbonos-*ipso*, mientras que los carbonos contenidos en los anillos ciclopentadienilo no-sustituídos muestran un singlete agudo a 69.56 ppm. También, como se esperaba, es posible observar seis resonancias para los átomos de carbono contenidos en el fragmento *o*-fenileno con un característico desplazamiento químico observado a 144.35 y 168.71 ppm para los carbonos C-2 y C-1 enlazados a los átomos de N(1) y O(1), respectivamente (ver esquema 5.3). Sin embargo, la característica más interesante de este espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, resulta ser la división de las señales correspondientes a los átomos de carbono de los fragmentos carbonilo, imina y metilo en dos singletes estrechamente espaciados a 174.55/174.59, 158.76/158.83 y 24.49/24.56 ppm, respectivamente, mientras que el carbono del fragmento $-\text{CH}=\text{}$ que es parte del mismo metalociclo de seis-miembros, se presenta como una línea sencilla a 97.65 ppm. La estructura cristalina de (**9**) (ver sección 5. 4) indica una peculiar posición del ión potasio solvatado, cercano al O(1) y a larga distancia ($\sim 0.60\text{\AA}$) del O(3) que a su vez está conectado al carbono del metilo, carbonilo-, metino e imina, haciendo que todos estos carbonos sean magnéticamente no-equivalentes. El hecho de que el carbono metino aparezca como un singlete es probablemente debido a una degeneración accidental. Las sólidas evidencias presentadas permiten aseverar que el complejo (**9**) mantiene su estructura en disolución como en estado sólido.

5.4 Difracción de rayos-X de monocristal

Las estructuras cristalinas y moleculares de los complejos (**4**)-(9) han sido obtenidas mediante estudios cristalográficos realizados a través de difracción de rayos-X de monocristal. Una selección de información relevante sobre el procedimiento cristalográfico experimental se presenta en la sección Anexos en tablas correspondientes a cada compuesto. A continuación se presentan los resultados cristalográficos de los complejos (**4**)-(9) derivados de los ligandos que contienen fragmentos electro-dadores (**1**) y (**2**).

5.4.1 Complejo (4)

Al estudiar los diagramas ORTEP de los complejos de Ni^{II} (4) y Cu^{II} (5) derivados del ligando electro-dador (1), es posible notar la importante diferencia entre ellos. (4) exhibe una geometría plano-cuadrada (ver Figura 5.6), mientras que (5) presenta una geometría de coordinación en que dos centros metálicos de Cu^{II} pentacoordinados forman una pirámide de base cuadrada (4+1) (ver Figura 5.7). Debido a lo anterior su estudio cristalográfico se realizó de manera independiente.

El complejo ONO (4) cristaliza en el grupo espacial Ortorrómbico no-centrosimétrico $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$, lo que permitió realizar estudios en su respuesta óptica no-lineal en estado sólido (ver Capítulo 8).

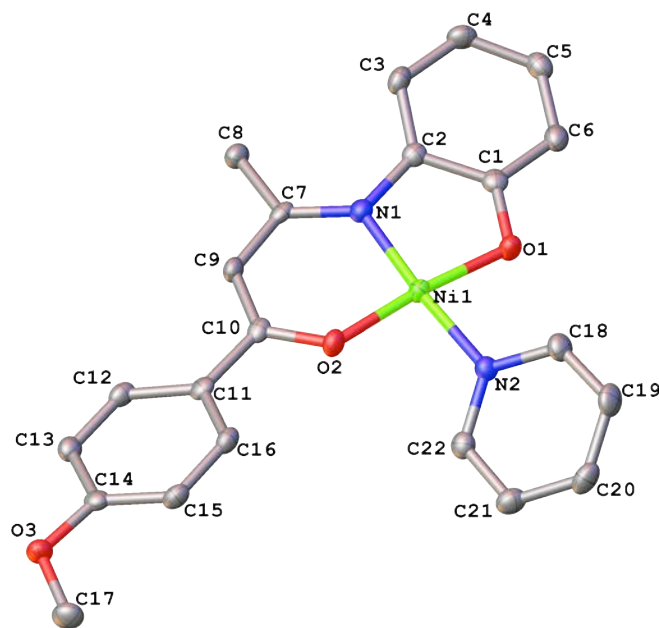


Figura 5.6. Estructura molecular del complejo (4), mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrogeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 60%.

El análisis de los parámetros moleculares y la geometría del complejo (4), revela una geometría con un alto nivel de deslocalización electrónica a través de los anillos quelato presentes en la molécula. Si analizamos los fragmentos contenidos en el complejo (4), es posible notar que los planos medios del anisil y la piridina están desviados con respecto al plano {O(2)-C(10)-C(9)-C(7)-N(1)-C(2)-C(1)-O(1)-Ni(1)} en 20.76° y 34.76°, respectivamente. Del mismo modo, el anillo aromático sustituido en posición *orto* esta desviado 8.9° con respecto al plano medio calculado para el centro de coordinación.

Tabla 5. 2. Distancias de enlace seleccionadas (Å) para los complejos (4), (6) y (7).

Distancias de enlace	Complejo (4)	Complejo (6)	Complejo (7)
C(1)-O(1)	1.333(3)	1.342(4)	1.334(4)
C(2)-N(1)	1.427(3)	1.426(4)	1.415(4)
N(1)-C(7)	1.339(3)	1.330(4)	1.320(3)
C(7)-C(8)	1.515(3)	1.513(4)	1.506(3)
C(7)-C(9)	1.399(3)	1.416(5)	1.425(3)
C(9)-C(10)	1.382(3)	1.370(4)	1.381(4)
C(10)-O(2)	1.299(2)	1.307(4)	1.303(4)
Ni(1)-O(1)	1.834(15)	1.846(2)	
Ni(1)-O(2)	1.824(15)	1.827(2)	
Ni(1)-N(1)	1.880(18)	1.875(3)	
Ni(1)-N(2)	1.932(17)	1.963(3)	
Cu(1)-O(1)			1.907(2)
Cu(1)-O(2)			1.892(2)
Cu(1)-N(1)			1.950(2)
Cu(1)-N(2)			2.023(2)
Fe(1)-C(Cp) (<i>promedio</i>)		2.036	2.028
Fe(1)-C(Cp')(<i>promedio</i>)		2.050	2.043
C(CNT)-Fe(1)		1.654	1.649
C'(CNT)-Fe(1)		1.653	1.647
C(10)-C(11)	1.493(3)		
C(14)-O(3)	1.377(3)		
O(3)-C(17)	1.430(3)		

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄, CNT = centroide

Además, la estructura del complejo (4) revela que los ángulos de enlace N(1)-Ni(1)-N(2) y O(1)-Ni(1)-O(2) son 175.29(8) y 174.52(7)° (ver Tabla 5.3), respectivamente, lo que

confirma el modo de coordinación plano-cuadrado sugerido por los resultados obtenidos a través de espectroscopia de RMN para (4). Por otra parte, la estructura cristalina del complejo (4) muestra la formación de dos metalo-ciclos de seis- y cinco-miembros. Las distancias de enlace correspondientes a estos metalo-ciclos, muestran valores intermedios entre enlaces sencillos y dobles que indican una importante deslocalización electrónica del sistema- π resultante luego de la coordinación del centro metálico al ligando tridentado. Finalmente, como se esperaba, las distancias de enlace Ni(1)-O(1) y Ni(1)-O(2) son ligeramente más cortas que las observadas para los enlaces Ni(1)-N(1) y Ni(1)-N(2): 1.834(15) y 1.824(15) Å vs 1.880(18) y 1.932(17)Å, respectivamente (ver Tabla 5.2).

Tabla 5. 3. Ángulos de enlace seleccionados ($^{\circ}$) para los complejos (4), (6) y (7).

Ángulo de enlace	Complejo (4)	Complejo (6)	Complejo (7)
C(2)-C(1)-O(1)	118.3(2)	117.5(3)	118.5(3)
C(6)-C(1)-O(1)	121.2(2)	122.2(3)	122.3(3)
C(7)- N(1)-C(2)	126.18(19)	124.3(3)	125.9(3)
N(1)-C(7)-C(8)	122.4(2)	122.8(3)	122.4(3)
N(1)-C(7)-C(9)	122.1(2)	121.3(3)	121.7(4)
C(10)-C(9)-C(7)	127.2(2)	125.0(3)	126.4(3)
C(9)-C(10)-O(2)	123.6(2)	124.8(3)	124.9(3)
C(11)C(10)-O(2)	114.05(18)	113.9(3)	114.4(3)
O(1)-Ni(1)-O(2)	174.52(7)	177.08(10)	
N(1)-Ni(1)-N(2)	175.29(8)	176.08(11)	
O(1)-Ni(1)-N(1)	87.42(7)	86.93(10)	
O(2)-Ni(1)-N(1)	97.61(7)	94.93(10)	
O(1)-Ni(1)-N(2)	88.01(7)	89.89(10)	
O(2)-Ni(1)-N(2)	87.00(7)	88.27(10)	
O(1)-Cu(1)-O(2)			174.52(10)
N(1)-Cu(1)-N(2)			175.39(10)
O(1)-Cu(1)-N(1)			85.16(10)
O(2)-Cu(1)-N(1)			93.92(10)
O(1)-Cu(1)-N(2)			92.26(10)
O(2)-Cu(1)-N(2)			89.00(10)
CNT-Fe(1)-CNT		178.60	178.97
C(14)-O(3)-C(17)	116.69(18)		
C(13)-C(14)-O(3)	115.09(19)		
C(15)-C(14)-O(3)	124.85(2)		

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄, CNT = centroide.

5.4.2 Complejos binucleares de Cu^{II} (**5**) y (**8**)

Una vista en perspectiva ORTEP de los complejos (**5**) y (**8**) están dadas en las figuras 5.7 y 5.8. Además, una selección de las distancias y ángulos de enlace están dadas en la Tabla 5.4. El compuesto binuclear (**8**) cristaliza en el grupo espacial Monoclínico “ $\text{P2}_1/\text{c}$ ”, mientras que el complejo (**5**) lo hace en el grupo espacial Triclínico “ $\text{P}\bar{1}$ ”. En ambos casos, la unidad asimétrica consiste en una unidad neutral centro-simétrica bis(μ -fenoxo)di-cobre(II), con dos medias unidades correspondientes a la unidad dimérica, relacionadas entre sí mediante un centro de inversión ubicado en el medio de centro de coordinación de cuatro miembros Cu_2O_2 . En cada dímero, el átomo de oxígeno puente contenido en el μ -fenólico muestra una distribución anti-simétrica donde dos iones metálicos de Cu^{II} producen un centro de coordinación rómbico, Cu_2O_2 a través de dos puentes fenoxo distintos Cu(1)-O(1) y Cu(1)-O(1') , con distancias de enlace de 1.9357(14) y 1.9579(13) Å en el caso de (**8**), y 1.9247(11) y 2.445(3) Å en el caso del complejo (**5**), respectivamente.

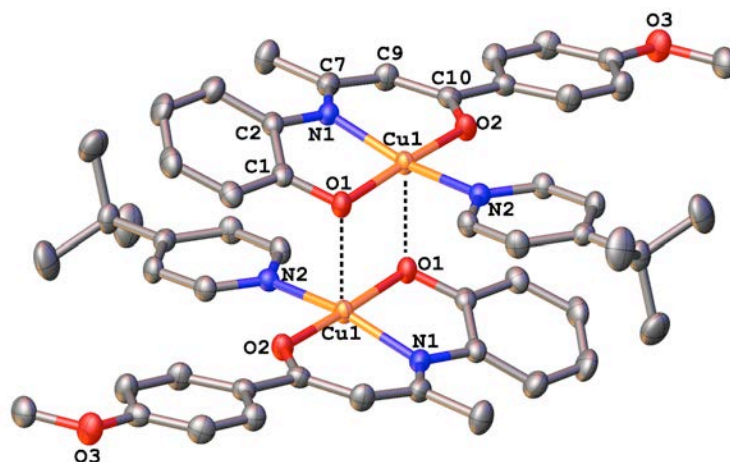


Figura 5.7. Estructura molecular del complejo (**5**), mostrando una numeración esquemática parcial y una interacción apical de contacto corto Cu-O en línea discontinua. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 60%.

Por otra parte, los ángulos de los puentes Cu-O-Cu son de $102.95(6)^\circ$ para el dímero (**8**) y de $95.506(3)^\circ$ para el dímero (**5**). En ambos compuestos, el ángulo de torsión para Cu(1)-O(1)-Cu(1')-O(1') es 0.0° , lo que indica que el centro Cu_2O_2 es estrictamente planar. Además, la distancia intramolecular no-enlazante Cu(1)···Cu(1') es de $3.0462(4)$ en (**8**) y $3.253(3)$ Å en el complejo (**5**). Todas las distancias cristalográficas y ángulos presentan un buen acuerdo con los dímeros análogos reportados recientemente en la literatura.^{52,95–97}

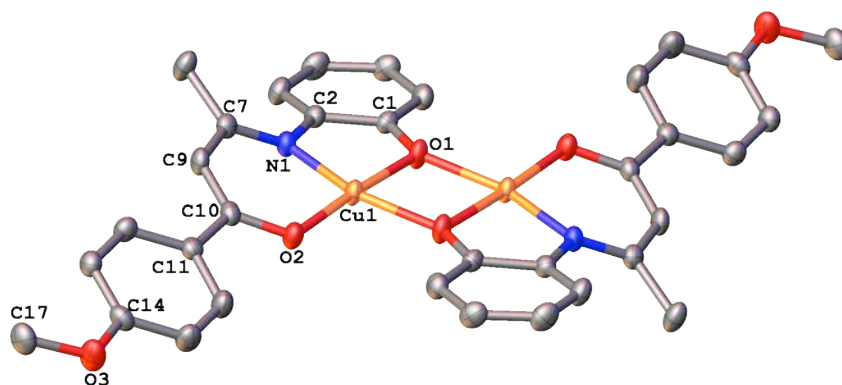


Figura 5.8. Estructura molecular del complejo (**8**), mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 60%.

Por otra parte, en el compuesto (**8**) la unidad binuclear presenta dos iones de cobre(II) tetra-coordinados en un ambiente plano-cuadrado ligeramente distorsionado (ver Figura 5.8), con una esfera de coordinación formada por el átomo de nitrógeno de la imina desprotonada, el átomo de oxígeno presente en el carbonilo y el fenoxo del ligando base de Schiff (**1**), además, del átomo de oxígeno puente de la segunda media-unidad de complejo. Las cuatro distancias de enlace abarcan un rango entre $1.8749(14)$ - $1.9579(13)$ Å (ver Tabla 5.4). La suma de los ángulos alrededor del centro de Cu^{II} es 359.97° , lo que indica una leve distorsión de la geometría plano-cuadrada alrededor del ión metálico. En efecto, los ángulos

diagonales encontrados son de $176.42(6)^\circ$ [O(1)-Cu(1)-O(2)] y $161.35(6)^\circ$ [N(1)-Cu(1)-O(1')], estos valores que se desvían ligeramente del ángulo ideal de 180° esperado para un compuesto que presente una geometría plano-cuadrada perfecta. Las desviaciones de los átomos coordinantes: O(1), O(1'), O(2) y N(1) alrededor del centro de Cu^{II} , con respecto al plano medio alrededor de cada uno son: 0.0224(11), -0.0198(9), 0.0166(8) y -0.0192(9) Å, respectivamente, y la desviación del ión Cobre(II) respecto al mismo plano medio es 0.0290(6) Å.

Tabla 5. 4. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados para los complejos (5) y (8).

	(5)	(8)
<i>Distancias de enlace</i>		
Cu(1)-O(1)	1.9247(11)	1.9579(13)
Cu(1)-N(1)	1.9729(13)	1.9183(16)
Cu(1)-O(2)	1.9155(11)	1.8749(14)
Cu(1)-X ^a	2.0467(13)	1.9579(13)
<i>Ángulos de enlace</i>		
O(1)-Cu(1)-O(2)	174.93(5)	176.42(6)
O(1)-Cu(1)-N(1)	84.60(5)	84.30(6)
O(2)-Cu(1)-N(1)	95.20(5)	97.76(6)
N(1)-Cu(1)-X ^a	162.66(5)	161.35(6)
O(1)-Cu(1)-X ^a	90.86(5)	77.05(6)
O(2)-Cu(1)-X ^a	90.78(5)	100.86(6)

^aX = O(1)^{#1} para 8, X = n(2) para 5; #1 Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes: -x+1, -y, -z+1.

Por el contrario, la unidad binuclear de (5) exhibe dos centros de Cu^{II} pentacoordinados en una geometría de coordinación piramidal-cuadrada (4+1) (ver Figura 5.7). El plano basal consiste en el mismo conjunto tridentado ONO- de átomos que presenta (8), que es completado por el átomo de nitrógeno de la 4-*terc*-butilpiridina, mientras que la posición apical es ocupada por el átomo de oxígeno presente en el fenóxido de otro dianión tridentado ONO, que se dispone de manera opuesta en el dímero de Cu^{II} vecino. El Cu^{II}

muestra una desviación de 0.1022 Å con respecto al plano medio calculado para el centro de coordinación de Cu^{II}, como consecuencia de la formación del enlace axial. Las distancias de enlace de los átomos donantes contenidos en el ligando (**1**) hasta el ión metálico central se encuentran en el rango comprendido entre: 1.9155(11) – 1.9729(13) Å, comúnmente reportados para complejos de Cu^{II}.^{95–97} El enlace Cu^{II}-Npy de 2.0467(13) Å es ligeramente más largo que los observados en complejos plano-cuadrados de Cu^{II} (1.90–1.96 Å).^{31,52,96} La formación del complejo (**5**) o del complejo (**8**) según el ligando auxiliar empleado, puede ser explicada por una diferencia en el carácter donante, así como un bajo efecto estérico del ligando auxiliar mono-dentado piridina v/s el ligando 4-*terc*-butilpiridina, determinando la formación de dímeros plano-cuadrados como el complejo (**8**), al utilizar piridina o 4-picolina como ligando auxiliar.

Obviamente, la distancia de enlace axial Cu(1)-O(1'): 2.445(3) Å es mucho más larga que las distancias ecuatoriales, lo que puede ser atribuido a la distorsión Jahn-Teller. Por otra parte, para el complejo (**5**) es posible utilizar el parámetro de Addison (τ)^{98,99} para calcular un índice de distorsión que permite diferenciar una geometría piramidal-cuadrada de una bipiramidal-trigonal; en este caso (τ) = 0.072, indicando que la geometría pentacoordinada de (**5**) es muy poco distorsionada con respecto a una pirámide de base cuadrada perfecta (τ = 0). El ángulo diedro entre el puente del plano Cu₂O₂ y el plano basal medio del centro de Cobre en la pirámide de base cuadrada es 80.713(4)°.

En ambos complejos, los heterometalociclos de seis- y cinco-miembros formados por la coordinación del ligando (**1**) al(los) centros de Cu^{II}, son esencialmente co-planares. Por otra parte, el metalo-ciclo de seis-miembros es también co-planar con respecto al fragmento anisil con un ángulo diedro de 3.202(3)° y 0.868(2)° en (**8**) y (**5**), respectivamente, y de 25.60(3)° con respecto al ligando auxiliar 4-*terc*-butilpiridina en (**5**). Adicionalmente, las distancias y ángulos de enlace (ver Tabla 5.3) son indicativos de una sustancial deslocalización- π de la densidad electrónica a través de los anillos quelato contenidos en los dímeros (**5**) y (**8**).

5.4.3 Complejos (6) y (7)

Los complejos plano-cuadrados (6) y (7), contienen Ni^{II} y Cu^{II} como centros metálicos, respectivamente, cristalizan en los grupos espaciales Ortorrómbico “ $Pcab$ ” y Monoclínico “ $P2_1/a$ ”, respectivamente. Los datos cristalográficos experimentales están dados en las tablas ubicadas en la sección Anexos. Los diagramas ORTEP de cada complejo están dados en las Figuras 5.9 y 5.10, respectivamente, y una selección de distancias y ángulos de enlace claves, se presenta en la Tablas 5.2 y 5.3. Ambos complejos contienen el fragmento organometálico ferrocenil, contenido en el ligando (2), precursor de ambos complejos. Las estructuras moleculares de (6) y (7) determinadas mediante difracción de rayos-X de monocristal revelan una geometría plano-cuadrada con un ambiente de coordinación alrededor del Ni^{II} (6) y Cu^{II} (7) caracterizados por los siguientes ángulos de enlace N(1)-Ni(1)-N(2) y O(1)-Ni(1)-O(2) de 177.09 y 176.79°, respectivamente, mientras que para (7), los ángulos N(1)-Cu(1)-N(2) y O(1)-Cu(1)-O(2) muestran valores de 175.2(4) y 174.9(4)°, respectivamente.

En el complejo (6) el grupo Cp sustituido contenido en el fragmento ferrocenilo está desviado con respecto al centro de coordinación del complejo en 18.50°, mientras que para su homólogo de Cu^{II} (7) esta desviación es de 18.53°. Además, el ligando piridina en estos complejos está torcido en 9.17° y 7.15°, con respecto al plano medio del centro de coordinación. Del mismo modo, el anillo *o*-fenileno está desviado con respecto al plano medio de cada centro de coordinación en 16.96° en el complejo (6) y en 21.10° en el complejo (7). El átomo de hierro contenido en el fragmento organometálico presenta una coordinación al anillo ciclopentadienilo a una distancia centroide-hierro de 1.653 y 1.657 Å, para el Cp sustituido y para el Cp no sustituido, respectivamente, siendo estos iguales a los encontrados al estudiar la estructura molecular del ligando (2). Los dos ligandos carbocíclicos son esencialmente paralelos, mostrando un ángulo centroide-hierro-centroide de 178.59°.

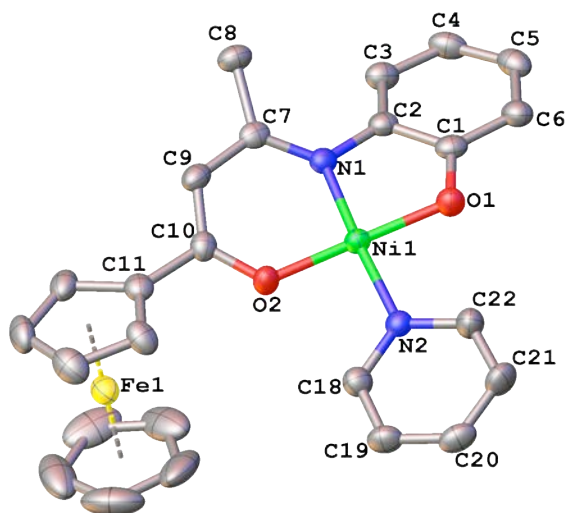


Figura 5.9. Estructura molecular del complejo (6), mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%.

Por otra parte, las estructuras moleculares de (6) y (7) revelan que todas las distancias de enlace en el esqueleto molecular están en un rango entre enlaces sencillos y dobles lo que permite considerar que presentan una hibridación tipo sp^2 . Además, la formación de los metalo-ciclos de seis y cinco miembros: $\{O(2)C(10)-C(9)-C(7)N(1)Ni(1)\}$ y $\{N(1)C(2)-C(1)O(1)Cu(1)\}$, respectivamente, similares a los observados en los complejos (4), (5) y (8), indican de igual manera una alta deslocalización de la densidad electrónica a través de un sistema π -conjugado.

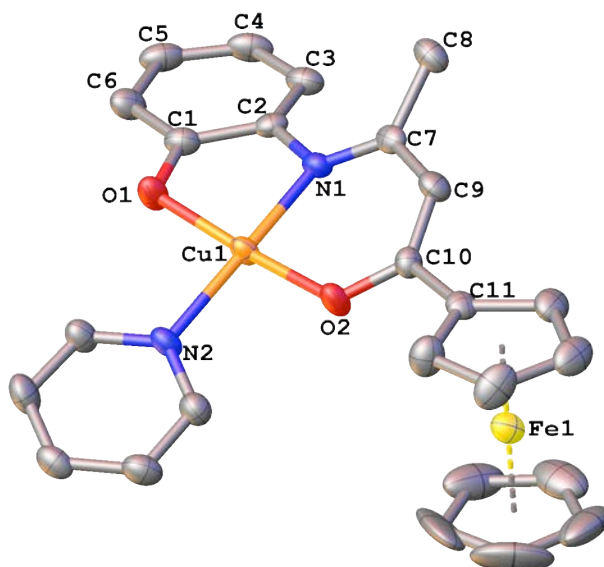


Figura 5.10. Estructura molecular del complejo (7), mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 60%.

5.4.4 Complejo octaédrico de Co^{III} (9)

La estructura molecular de (9) se discutirá utilizando el mismo sistema de etiquetado utilizado en la Figura 5.3. La Tabla 5.6, muestra una selección de distancias y ángulos de enlace del complejo (9). El mono-cristal estudiado mediante difracción de rayos-X de monocristal revela que (9) cristaliza en el grupo espacial Monoclínico “ $\text{P2}_1/\text{c}$ ”. Este complejo consiste en un anión mononuclear, en el que el centro metálico presenta un número de coordinación-6 en una disposición geométrica *pseudo*-octaédrica, y un catión potasio, solvatado por dos moléculas de etanol, que satisface la carga uni-negativa del complejo aniónico, $\text{mer}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2]^-$. Los seis sitios de coordinación son ocupados por cuatro átomos de oxígeno y dos átomos de nitrógeno, provenientes de dos metaloligandos dianiónicos, L^{2-} , coordinados meridionalmente en una disposición tridentada (O-carbonilo, N-imina y *o*-fenólico) al centro metálico de Co^{III} . Los dos átomos de nitrógeno imínicos, N(15) y N(45), se encuentran en posición *trans* uno respecto del otro, mientras que los átomos O(1) y O(3) de los carbonilos, y los dos oxígenos fenólicos O(2) y O(4) están en

posición *cis* entre ellos. Los dos metaloligandos son esencialmente planos y se coordinan ortogonalmente al ion cobalto(III). El ángulo diedro entre este par de ligandos ONO es 89.77° .

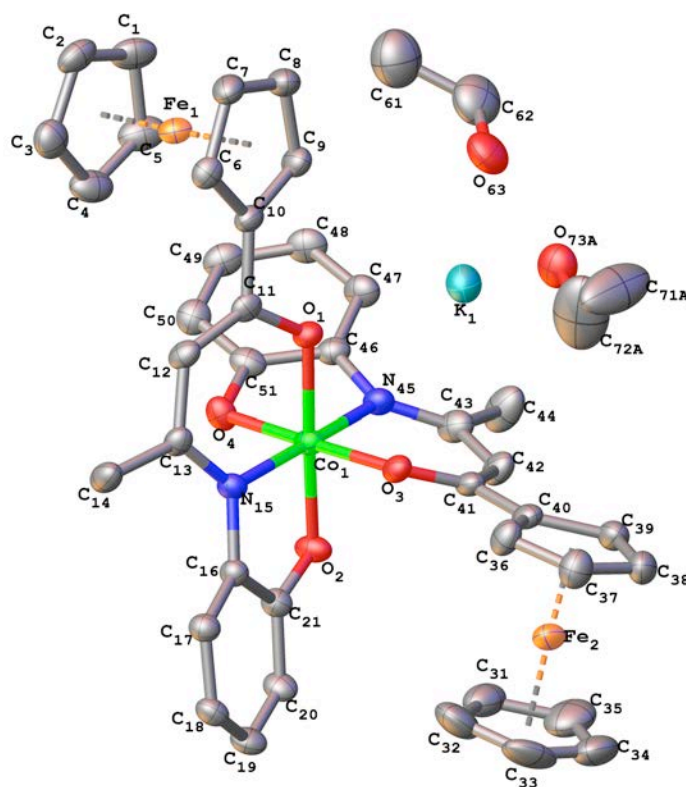


Figura 5.11. Estructura molecular del complejo (**9**), mostrando una numeración esquemática. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%.

Los fragmentos ferrocenilo contenidos en el complejo (**9**), denominados: Fc1 y Fc2, respectivamente, presentan una estructura clásica tipo sándwich, con un modo de coordinación $[(\eta^5\text{-Cp})\text{-Fe}(\eta^5\text{-Cp})]$, en que sus anillos ciclopentadienilo, Cp, se encuentran eclipsados. El ion hierro está coordinado a los anillos Cp libre y sustituido a una distancia CNT-Fe de 1.654/1.684 Å para Fc1, y 1.645/1.636 Å para Fc2, con un ángulo de enlace

CNT-Fe-CNT de 178.17° (Fc1) y 177.83°(Fc2), lo que permite confirmar que el estado de oxidación del hierro presente en ambos fragmentos organometálicos es (II).¹⁰⁰

Tabla 5. 6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo (**9**).

<i>Distancias de enlace</i>			
Co(1)-O (1)	1.894(2)	Co(1)-O(2)	1.895(2)
Co(1)-O(3)	1.905(2)	Co(1)-O(4)	1.895(2)
Co(1)-N(15)	1.922(3)	Co(1)-N(45)	1.916(3)
O(1)-C(11)	1.304(4)	O(3)-C(41))	1.297(4)
O(2)-C(21)	1.344(4)	O(4)-C(51)	1.341(4)
C(10)-C(11)	1.478(4)	C(40)-C(41)	1.479(5)
C(11)-C(12)	1.381(4)	C(41)-C(42)	1.387(5)
C(12)-C(13)	1.416(4)	C(42)-C(43)	1.409(5)
C(13)-N(15)	1.322(4)	C(43)-N(45)	1.328(4)
N(15)-C(16)	1.420(4)	N(45)-C(46)	1.415(4)
C(16)-C(21)	1.414(4)	C(46)-C(51)	1.418(5)
Fe(1)-C _{Cp} (promedio)	2.046(4)	Fe(2)-C _{Cp} (Promedio)	2.037(4)
Fe(1)-C _{Cp'} (promedio)	2.035(3)	Fe(2)-C _{Cp'} (Promedio)	2.037(4)
<i>Ángulos de enlace</i>			
O(1)-Co(1)-O(2)	178.29(10)	O(1)-Co(1)-O(3)	89.35(9)
O(1)-Co(1)-O(4)	89.58(9)	O(1)-Co(1)-N(15)	95.46(10)
O(1)-Co(1)-N(45)	87.77(10)	O(2)-Co(1)-O(3)	89.97(10)
O(2)-Co(1)-O(4)	91.09(10)	O(2)-Co(1)-N(15)	86.11(10)
O(2)-Co(1)-N(45)	90.72(10)	O(3)-Co(1)-O(4)	178.93(10)
O(3)-Co(1)-N(15)	90.03(10)	O(3)-Co(1)-N(45)	94.52(10)
O(4)-Co(1)-N(15)	90.11(10)	O(4)-Co(1)-N(45)	85.40(11)
N(15)-Co(1)-N(45)	174.46(11)	O(63)-K(1)-O(73)	107.36
O(1)-C(11)-C(12)	125.8(3)	O(3)-C(41)-C(42)	125.8(3)
C(11)-C(12)-C(13)	126.9(3)	C(41)-C(42)-C(43)	126.4(3)
C(12)-C(13)-N(15)	121.3(3)	C(42)-C(43)-N(45)	121.2(3)
C(16)-C(21)-O(2)	118.5(3)	C(46)-C(51)-O(4)	118.7(3)
Co(1)-O(1)-C(11)	121.70(19)	Co(1)-O(3)-C(41)	121.8(2)
Co(1)-O(2)-C(21)	110.72(19)	Co(1)-O(4)-C(51)	110.10(19)
Co(1)-N(15)-C(13)	123.5(2)	Co(1)-N(45)-C(43)	123.6(2)
Co(1)-N(15)-C(16)	109.7(2)	Co(1)-N(45)-C(46)	110.1(2)

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄.

El contra-ión potasio(I) adopta un entorno de coordinación muy distorsionado, formado por 9 miembros con una separación Co(1)-K(1) de 3.6707(9)Å. Además, este ión se encuentra solvatado por dos moléculas de EtOH con distancias K(1)-O(63) y K(1)-O(73^a) de 2.684 y 2.625Å, respectivamente, formando un ángulo O(63)-K(1)-O(73^a) de 107.36°. El ión potasio está localizado asimétricamente con respecto a los dos ligandos ONO, formando dos enlaces oxígeno-potasio muy diferentes entre sí, de 2.676(2) y 3.260(2)Å para O(1)-K(1) y O(3)-K(1), respectivamente. Adicionalmente, existen interacciones de

contacto corto entre el catión K^+ y el átomo de C(9) (3.388(3)Å) del anillo Cp sustituido en un metaloligando ONO. También, entre el K(1) y los átomos de C(41): 3.278(3)Å, C(42): 3.293(3)Å, C(43): 3.211(4)Å y N(45): 3.126(3)Å, contenidos en el segundo metaloligando ONO. Además, dentro de la estructura de (9), es posible observar enlaces de hidrógeno O-H \cdots O (ver tabla 5.5), que generan una cadena virtualmente infinita en el empaquetamiento cristalino (ver Figura 5.12). Estas interacciones ocurren entre el hidrogeno del grupo hidroxilo presente en cada molécula de etanol, con el O(2) y O(4) contenidos en los anillos *o*-fenileno de los dos fragmentos ONO, L^{2-} , correspondientes al complejo aniónico vecino, estabilizando la red cristalina.

Tabla 5. 5. Parámetros de interacción de enlaces de hidrogeno para (9).

D-H \cdots A	D-H(A)	H \cdots A(A)	D \cdots A(A)	D-H \cdots A(°)
O(63)-H(63 ^a) \cdots O(2)	0.84	1.99	2.70(4)	141.7
O(73)-H(73 ^a) \cdots O(4) ⁱ	0.84	1.84	2.67(4)	169.2

ⁱ = x, y, z.

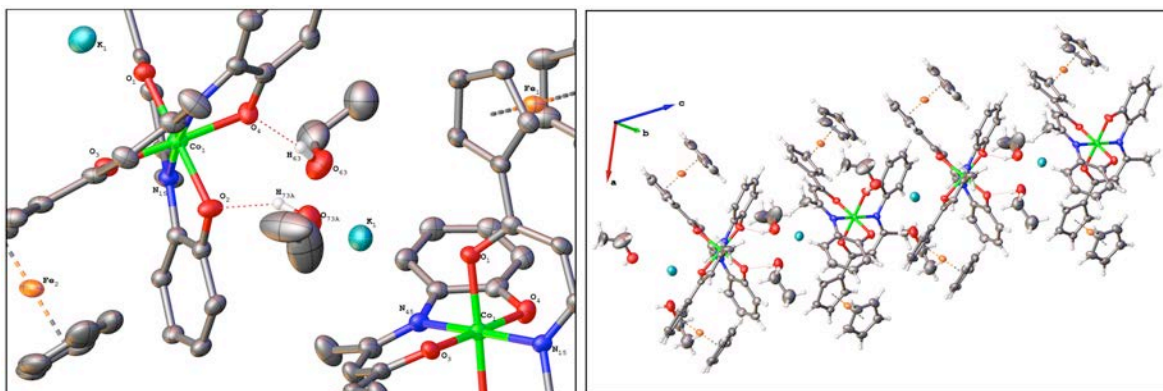


Figura 5.12. Diagrama del empaquetamiento cristalino de (9), mostrando la disposición molecular en función de los enlaces de hidrógeno inter-moleculares, presentes en la red cristalina.

5.5 Voltametría Cíclica

5.5.1 Compuestos (1), (2), (4)-(7)

El comportamiento electroquímico de los ligandos (1) y (2) y de los complejos ONO electro-donantes (4)-(7), fue estudiado mediante Voltametría Cíclica (VC), usando soluciones preparadas en DCM que contienen $n\text{-Bu}_4^+\text{PF}_6^-$ 0.1M como electrólito soporte y cada compuesto en una concentración 1.0×10^{-3} M. Además, los barridos registrados para cada compuesto fueron realizados a velocidades que se encuentran en un rango entre 50-150 mVs^{-1} . La información concerniente a los procesos de oxidación y reducción observados en cada VC, se presenta en la Tabla 5.6 y las Figuras 5.13-5.15 muestran voltamogramas cíclicos representativos de cada compuesto.

Tabla 5.6. Información electroquímica de los compuestos (1)-(7).

Compuesto	E_{pc}/V	$E_{1/2}/\text{V}(\Delta E^b/\text{mV})$	E_{pa}/V
(1)	0.06 ^c	-	1.37 ^c
(2)	-	0.90(100) ^d	1.54 ^c
(4)	-	-	0.87 ^e 1.20 ^f
(5)	-	-	0.72 ^e 1.04 ^f
(6)	-	0.65(70) ^d 0.93(160) ^e	-
(7)	-	0.63(60) ^d 0.94(150) ^e	-

^a Registrados en DCM a 293K con un electrodo de trabajo de disco de Pt y $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 0.1M como electrolito soporte; todos los potenciales están reportados usando la cupla Fc/Fc^+ como referencia; velocidad de barrido = 0.1 Vs^{-1} . ^b Separación de pico de oxidación a pico de reducción. Los picos máximos de potencial correspondientes a: ^c $[o\text{-OH-Ph}] / [o\text{-OH-Ph}]^+$; ^d $\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-} / [\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]^+$; ^e $\text{M}^{\text{II}}\text{-fenolato} / \text{M}^{\text{II}}\text{-fenoxilo}$; ^f $\text{M}^{\text{II}} / \text{M}^{\text{III}}$.

Los ligandos (1) y (2), exhiben un proceso de oxidación en la región anódica a 1.37 y 1.54V, respectivamente, atribuidos a la cupla $[o\text{-HO-Ph}]/[o\text{-HO-Ph}]^+$. Sin embargo, el proceso de reducción atribuido al $[o\text{-HO-Ph}]^+/[o\text{-HO-Ph}]$,¹⁰¹ es observada solo para el

ligando ONO (**1**) (ver Figura 5.13). Del mismo modo, el ligando (**2**) muestra una proceso *quasi*-reversible a $E_{1/2} = 0.9\text{V}$ ($\Delta E = 100\text{ mV}$), atribuido a la bien conocida cupla $\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-} / [\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]^+$, $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} (0.90\text{V}) = 0.95$. Adicionalmente, el voltamograma cíclico del ligando (**2**) muestra un peak a $\sim 1.1\text{ V}$, atribuido a un proceso de adsorción.

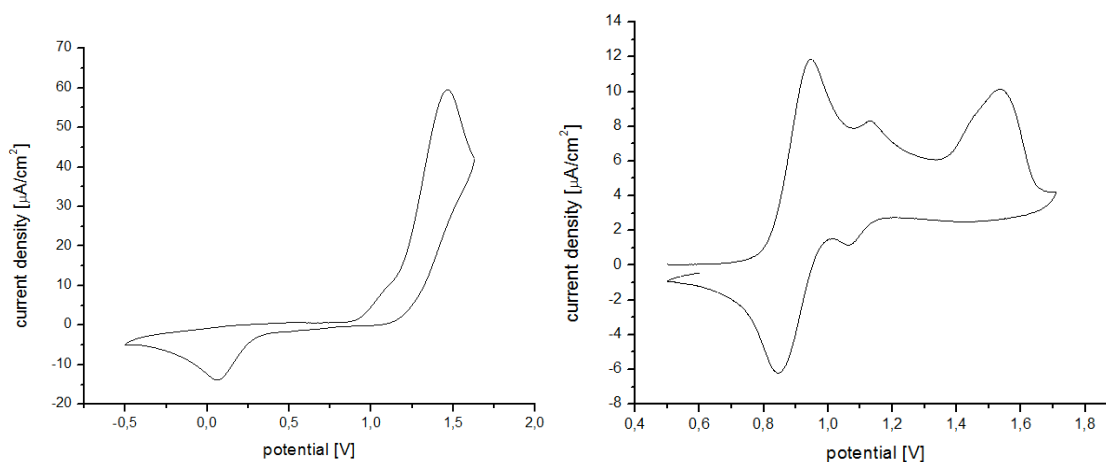


Figura 5.13. Voltamograma cíclico de los ligandos (**1**) (izquierda) y (**2**) (derecha), registrados en DCM a 293K, usando un electrodo de trabajo de Pt y una solución 0.1M de $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$

Por otra parte, los complejos (**4**) y (**5**) portadores del grupo anisilo, muestran dos procesos irreversibles (ver Figura 5.14), que han sido atribuidos a (i) la cupla $\text{M}^{\text{II}}\text{-fenolato}/\text{M}^{\text{II}}\text{-radical fenoxilo}$ y (ii) a la cupla $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$, respectivamente. Finalmente, los complejos (**6**) y (**7**), portadores del grupo ferrocenilo, muestran dos procesos *quasi*-reversibles equivalentes a un electrón (ver Figura 5.15) a $E_{1/2}^1(\mathbf{6}) = 0.65\text{ V}$ ($i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ igual a 0.93, $\Delta E_p = 70\text{ mV}$), $E_{1/2}^2(\mathbf{6}) = 0.93\text{ V}$ ($i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ igual a 0.90, $\Delta E_p = 160\text{ mV}$), y $E_{1/2}^1(\mathbf{7}) = 0.63\text{ V}$ ($i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ igual a 0.92, $\Delta E_p = 60\text{ mV}$) y $E_{1/2}^2(\mathbf{8}) = 0.94\text{ V}$ ($i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ igual a 0.97, $\Delta E_p = 150\text{ mV}$). En cada caso, la primera onda de oxidación-reducción ($E_{1/2}^1$) esta asociada con la oxidación del fragmento ferrocenilo,¹⁰² mientras que el segundo proceso redox ($E_{1/2}^2$) es atribuidos a la cupla $\text{M}^{\text{II}}\text{-fenolato}/\text{M}^{\text{II}}\text{-radical fenoxilo}$ ^{33,103,104} (ver Tabla 5.6).

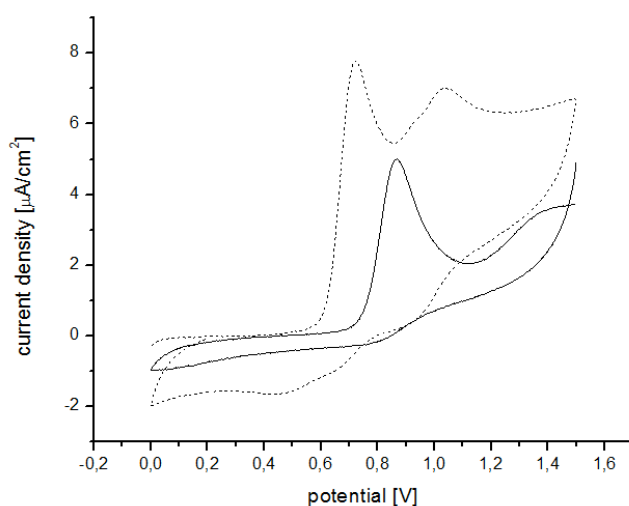


Figura 5.14. Voltamograma cíclico de los complejos (4) (línea continua) y (5) (línea discontinua), registrados en DCM a 293K, usando un electrodo de trabajo de Pt y una solución 0.1M de $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$

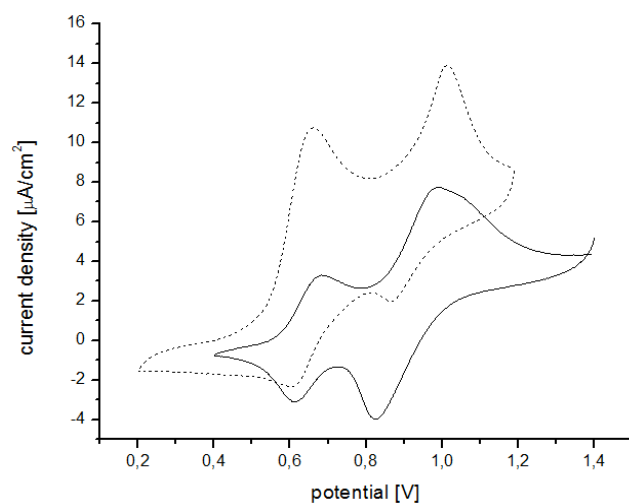


Figura 5.15. Voltamograma cíclico del complejo (6) (línea continua) y (7) (línea discontinua), registrados en DCM a 293K, usando un electrodo de trabajo de Pt y una solución 0.1M de $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$

Una interpretación del comportamiento electroquímico puede ser construida basándose en los resultados obtenidos mediante cálculos computacionales de nivel DFT de las estructuras electrónicas neutras y oxidadas de (1), (2) y (4)-(7) (ver Capítulo 3). Como se observa en la gráfica de la densidad de espín de (1)⁺ (Figura 3.4), este proceso de oxidación

corresponde principalmente a la despoblación del HOMO de **(1)** (ver Figura 3.4) que tiene un carácter significativamente centrado en *o*-OH-Ph pero está débilmente deslocalizado en el esqueleto- π . El VC del ligando **(2)** (Figura 5.13) muestra un proceso *quasi*-reversible, atribuido a la mono-oxidación del fragmento ferrocenilo.^{105,106} El estudio de la densidad de espin de **(2)**⁺ (ver Figura 3.4), es consistente con la despoblación del HOMO de **(2)** (ver Figura 3.4), donde la densidad de espin calculada para la especie mono-oxidada **(2)**⁺ es 0.75. Junto al proceso redox Fe^{II}/Fe^{III}, el VC de **(2)** también muestra una onda de oxidación irreversible de la entidad fenólica (1.54V, Figura 5.13). Esta respuesta más positiva en relación a la presentada por **(1)**, es esperada como consecuencia de la generación del sustituyente catiónico ferricinio generado como consecuencia de la oxidación del grupo Fc contenido en la molécula. El gráfico de densidad de espin de **(2)**²⁺ es un estado fundamental triplete (ver figura 3.4, página 55) que confirma esta atribución así como una importante participación del hierro en este segundo proceso de oxidación (la densidad de espin del hierro se incrementa a +1.21).

La VC del complejo **(4)** muestra dos procesos de oxidación irreversibles. El primero de ellos atribuido al sistema redox M^{II}-fenolato/M^{II}-radical fenoxilo según la literatura; en acuerdo con esta asignación el gráfico de densidad de espin de **(4)**⁺ (ver figura 3.4, página 55) indica la despoblación del HOMO de **(4)**, con una participación menor del metal. La segunda onda de oxidación a un potencial de 1.20V puede ser denominado según la literatura como un proceso de oxidación Ni^{II}/Ni^{III}.^{25,33,103,104} Sin embargo, nuestros resultados computacionales obtenidos para **(4)**²⁺ indican un estado fundamental singlete, consistente con la despoblación completa del HOMO de **(4)**. Hay que destacar que un resultado similar han sido encontrado en un sistema análogo de Ni^{II}.¹⁰⁷ La VC del complejo **(5)** es similar a la de **(4)** y muestra solo dos procesos de oxidación irreversibles. El primero exhibido a 0.72V fue asociado a la despoblación del anti-enlace metal(dx²-y²)-ligando SOMO que se convierte en LUMO con una fuerte preferencia por el estado fundamental singlete de **(5)**⁺, luego se mezcla significativamente con un carácter tipo- π del fenolato. Curiosamente, nuestros resultados DFT sobre **(5)**²⁺ indican que el segundo proceso de oxidación registrado a 1.04V puede ser atribuido a la relocalización de los electrones desapareados en el OM de anti-enlace metal(dx²-y²)-ligando, con alguna participación- π

del ligando (densidad de espin del metal =0.39, ver figura 3.4, página 55), asociadas a la despoblación completa de OM de enlace- π presente en el fenolato, de manera similar a **(4)**⁺.

Los voltamogramas cíclicos de los complejos bi-nucleares **(6)** y **(7)** son similares entre sí y muestran dos procesos quasi-reversibles correspondientes cada uno a un proceso de oxidación de un electrón (ver tabla 5.6). En cada caso, la primera onda redox es asociada a la oxidación del fragmento ferrocenilo,^{25,33,46} con un potencial redox Fc/Fc⁺ desplazado catódicamente luego del complejamiento del ligando **(2)**. Sin embargo, la densidad de espin de **(6)**⁺ y **(7)**⁺ muestra una deslocalización electrónica ligeramente amplia del ligando (ver figura 3.4, página 55) con valores moderados de densidad de espin para el Fe (0.50 y 0.47 para **(6)**⁺ y **(7)**⁺, respectivamente). La densidad de espin de Cu se mantiene casi sin cambios al pasar de **(7)** a **(7)**⁺ (0.45 y 0.48, respectivamente). El fuerte efecto electro-atrayente del sustituyente tipo-acil en **(2)** se pierde parcialmente con la formación de heterometalociclo de seis-miembros.^{25,32} Los cálculos correspondientes a la la segunda onda redox que atribuimos a la generación de los productos doblemente oxidados **(6)**²⁺ y **(7)**²⁺ en el electrodo de trabajo, muestran que en ambos casos el hierro y el metal M^{II} participan del proceso. Las densidades de espin son 1.10 (Fe) y 0.48 (Ni) en **(6)**²⁺ y 1.06 (Fe) y 0.12 (Cu) en **(7)**²⁺.

5.5.2 Complejo **(9)**.

Las propiedades redox del complejo **(9)** han sido investigadas mediante VC en una disolución de DCM que contiene $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 0.1 M, como electrolito soporte. Las medidas fueron efectuadas en disoluciones 10^{-3}M del compuesto **(9)** a 293K, en un rango de potencial entre +1.5 y -1.0V, con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . Todos los valores de potencial están dados en función de la referencia interna Fc/Fc⁺ a 293K.¹⁰² El voltamograma cíclico resultante del barrido registrado en una solución del compuesto **(9)** (Figura 5.16) muestra dos procesos de oxidación químicamente reversibles, con una proporción de corriente i_{pa}/i_{pc} igual a la unidad, a $E_{1/2} = 0.53\text{ V}$ ($\Delta E_p = 80\text{ mV}$) y $E_{1/2} =$

0.69V ($\Delta E_p = 180$ mV), atribuidos a la cupla $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ del fragmento ferrocenilo, y a la cupla conformada por $\text{Co}^{\text{III}}\text{-fenolato}/\text{Co}^{\text{III}}\text{-radical fenoxilo}$,¹⁰⁸ respectivamente. Además, resulta importante destacar el valor de la unidad ferrocenilo (figura 5.16), encontrado a un potencial de 80 mV más anódico que el del ferroceno libre, registrado en las mismas condiciones, lo que sugiere una cierta capacidad electro-donante del fragmento base de Schiff.^{30,32,93,94} Sin embargo, este valor es algo menor que los reportados previamente y se puede atribuir al cambio en la carga global del complejo, donde la carga mono-negativa del complejo (**9**), hace que sea más fácil de oxidar. También, es posible notar el valor de $E_{1/2}$ en el mismo orden para complejos de Co^{III} neutros o aniónicos similares, reportados en la literatura.¹⁰⁹ Adicionalmente, las curvas de VC obtenidas muestran una onda anódica irreversible (no se muestra en la Figura 5.16) a $E_{\text{pa}} = 1.07$ V, que es presumiblemente el resultados de la oxidación del fragmento $\text{Co}^{\text{III}}\text{-fenoxilo}$ al catión fenoxonio, seguido de una rápida reacción de descomposición.

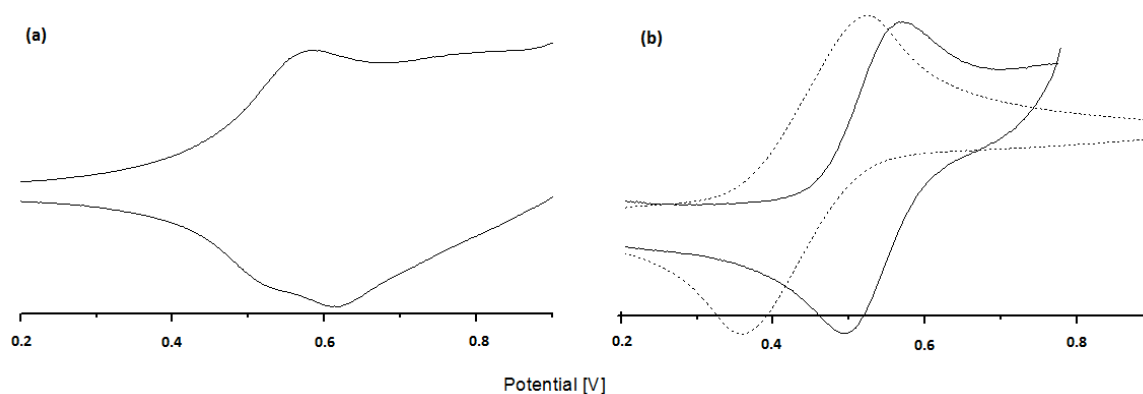


Figura 5.16. (a) Voltamograma cíclico del complejo (**9**), registrado en DCM conteniendo $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 0.1M como electrolito soporte a 293K, usando un electrodo de trabajo de disco de Pt, a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . (b) curva de VC de la cupla Fc/Fc^+ (referencia interna) en línea discontinua, $E_{1/2} = 0.45$ V ($\Delta E_p = 170$ mV), en concentraciones arbitrarias, y la curva de VC aislada (línea continua) del fragmento ferrocenilo contenido en (**9**).

5.6 Espectros electrónicos de absorción.

Los espectros de absorción electrónica de los ligandos (**1**) y (**2**) y sus correspondientes complejos (**4**)-(7), se registraron utilizando disoluciones de estos compuestos utilizando DCM y DMSO como disolvente. Estos espectros se presentan en la figura A.1 (Anexos, página 234). El análisis de los espectros electrónicos para los compuestos mencionados anteriormente, muestra que están contrituídos principalmente por dos bandas de absorción anchas, las cuales han sido atribuidas en función de la naturaleza de sus principales componentes basándose en cálculos TD-DFT (ver química computacional, página 51). Adicionalmente, moviéndonos desde CH₂Cl₂ ($\epsilon = 8.90$) hasta DMSO ($\epsilon = 47.8$), las bandas de absorción de más baja energía exhiben un significativo corrimiento hacia el rojo, con excepción del ligando (**1**) que presentan un corrimiento hipsocrómico y del complejo (**6**) en que estas bandas no presentan corrimiento (Tabla 5.7). Tal comportamiento es indicativo de un cambio entre el momento dipolar del estado estado basal y del estado excitado, una característica de complejos *push-pull*, y responsable de las propiedades ópticas no lineales (ONL-2) de estas moléculas.

Tabla 5.7. Máximos de absorción óptica experimental de baja energía de los compuestos (**1**), (**2**) y (**4**)-(7).

Comp.	λ/nm (log ϵ) (CH ₂ Cl ₂)	λ/nm (log ϵ) (DMSO)	Desplazamiento (cm ⁻¹)
1	365(4.59)	343(4.52)	-1757
2	339(4.38) 473(3.34)	369(3.61)	+2398
4	407(3.90)	418(4.15)	+646
5	408(4.24)	431(3.93)	+1308
6	413(3.92)	413(3.53)	0
7	411(4.34)	426(4.12)	+857

5.7 Investigaciones teóricas

Con la intención de tener un mejor entendimiento de los enlaces y propiedades de los compuestos (1)-(2) y (4)-(7), hemos llevado a cabo cálculos DFT y TD-DFT de estos compuestos. En el caso de (5) este ha sido ligeramente simplificado, utilizando el modelo (5') (ver Capítulo 3). Detalles de los cálculos están dados en la sección experimental (Capítulo 3). Cada geometría fue completamente optimizada (en el vacío) y son mostradas en la Figura 3.2. Adicionalmente, una selección de datos métricos relevantes está dada en la Tabla 3.1, obteniendo un buen acuerdo entre las geometrías optimizadas y las distancias de enlace obtenidas a través de difracción de rayos-X de monocristal. Las distancias de enlace metal-ligando calculadas mediante DFT, han sido ligeramente sobre estimadas, lo que es esperado para complejos de metales ricos en electrones. Los diagramas de orbitales moleculares (OM) de (1) y (4) son mostrados en la Figura 5.17, y los OM del ligando (2) y el complejo (6) están dados en la Figura 5.18, mientras que los OM de los complejos paramagnéticos (5') y (7) son provistos en las Figuras A1 y A2, respectivamente. En aras de la coherencia con los cálculos TD-DFT (ver más adelante), estos corresponden a cálculos *single-point* B3LYP realizados sobre las respectivas geometrías optimizadas utilizando PW91 (en ambos casos el efecto del solvente fue considerado). Aún así, la distribución de los niveles y la naturaleza de los OM es bastante insensible al cambio de funcional o al efecto del solvente (solo la inversión de niveles casi degenerados se puede notar a partir de tal cambio). El HOMO de (1) es de tipo- π y principalmente localizado en la unidad central C10/C9/C7/N1 con alguna mezcla del fenolato. Por otra parte, el HOMO-1 de tipo- π , está principalmente localizado en los extremos R₁ y fenolato de la molécula. El LUMO tiene un carácter π -enlazante en el esqueleto C11/C10/C9 y antienlazante con los átomos vecinos. El diagrama de orbitales moleculares de (4) es algo diferente que el de (1) por dos razones: la primera es que (1) está contenido en forma dianiónica por esto su estructura electrónica se encuentra algo modificada y la segunda razón es la coordinación con el fragmento Ni^{II}-Py. Esta coordinación viene con la aparición de cuatro niveles de anti-enlace ocupados (3d(Ni)), de los cuales solo dos (HOMO-2 y HOMO-4) aparecen en la

ventana energética de la Figura 5.17. El HOMO y HOMO-1 pueden ser relacionados con el HOMO-1 y HOMO-2 de (1), mientras que el LUMO de (4) es similar al que se muestra para (1). Justo arriba aparecen (como es esperado) tres nuevos niveles, los dos llamados orbitales π^* -piridina abarcando el orbital de antienlace metal-ligando $d_{x^2-y^2}$.

La presencia del sustituyente ferrocenilo en (2) y (6) induce la existencia de tres orbitales no-enlazantes 3d(Fe) ocupados (el conjunto “ t_{2g} ”). En el caso de (2), estos constituyen tres de los cuatro orbitales ocupados más altos (Figura 5.18). Solo el HOMO-2 tiene una larga naturaleza orgánica y se asemeja al HOMO de (2). Como era de esperar, la baja vacancia de orbitales de (6) es similar a la mostrada por (4).

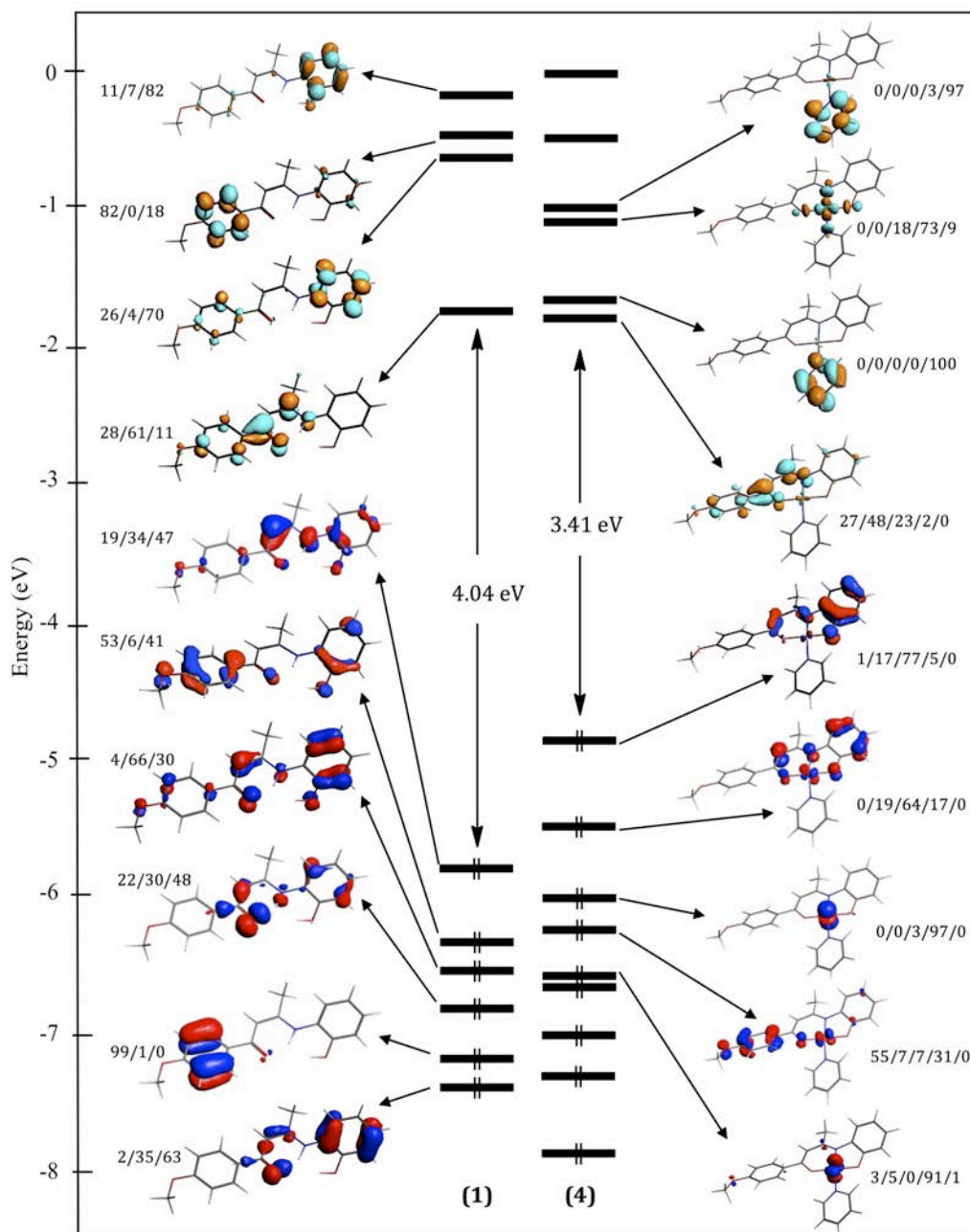


Figura 5.17. diagrama de OM de **(1)** y **(4)**. La localización de los OM (en %) está dada en el siguiente orden: $R_1/C(10)[O(2)]-C(9)-C(7)[C(8)]-/-N(1)-C_6H_4-O(1)$ para **(1)** y $R_1/C(10)[O(2)]-C(9)-C(7)[C(8)]-/-N(1)-C_6H_4-O(1)/Ni^{II}/\text{Piridina}$ para **(4)**. Las energías están dadas en eV.

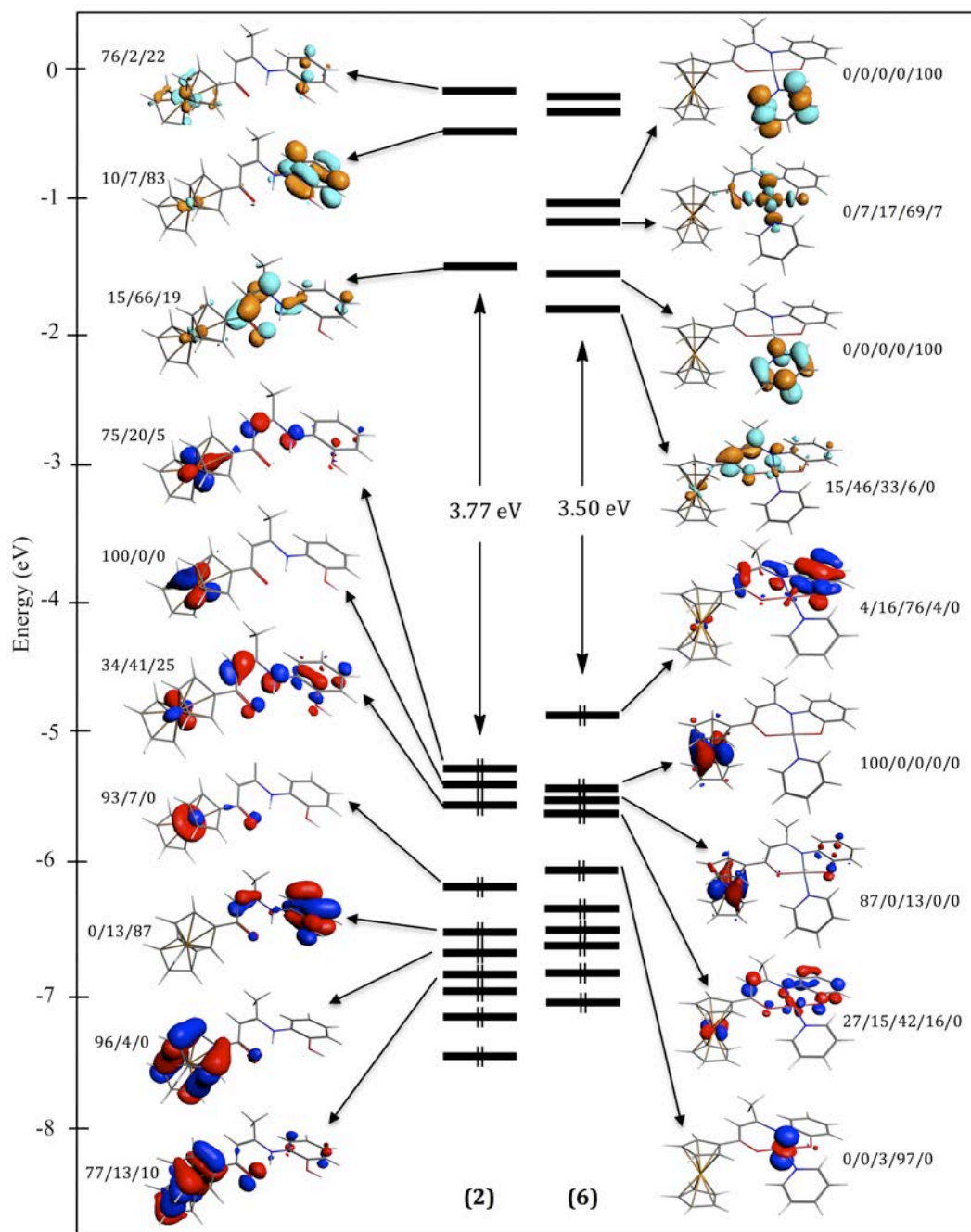


Figura 5.18. diagrama de OM de (2) y (6). La localización de los OM (en %) está dada en el siguiente orden: R₁/C(10)[O(2)]-C(9)-C(7)[C(8)]-/-N(1)-C₆H₄-O(1) para (2) y R₁/C(10)[O(2)]-C(9)-C(7)[C(8)]-/-N(1)-C₆H₄-O(1)/Ni^{II}/Piridina para (6). Las energías están dadas en eV.

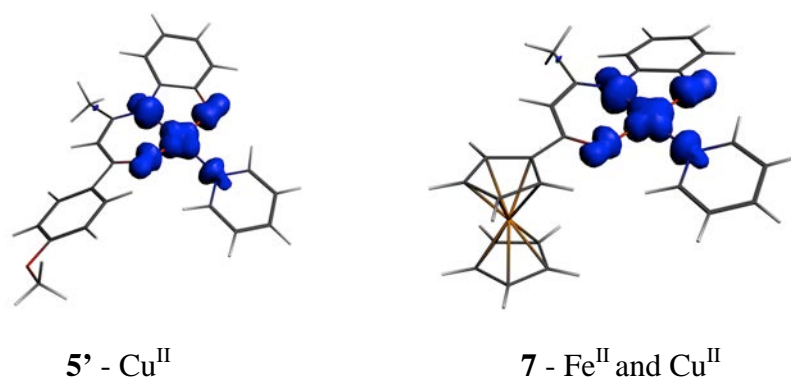


Figura 5.19. Gráfico de densidad de espín de los complejos (**5'**) y (**7**).

Los espectros de absorción electrónica UV-vis de (**1**), (**2**), (**4**)-(7) han sido calculadas por medio de métodos computacionales TD-DFT (ver Capítulo 3). Los espectros simulados (considerando el efecto de solvente DCM) están gráficosados junto con los espectros experimentalmente obtenidos de (**1**), (**2**), (**4**)-(7) (ver Figura A.3). Las principales características de los espectros experimentales son satisfactoriamente reproducidas por los espectros calculados. Por lo tanto, es posible realizar la atribución de las bandas de absorción, mediante el análisis de los componentes principales de las diferentes transiciones calculadas. Esta indexación de bandas se muestra en la Tabla 5.8. No es posible encontrar fuertes tendencias en esta Tabla, exceptuando que el ligando piridina nunca se ve envuelto en transiciones electrónicas y que las bandas b, c, d son dominadas por un fuerte carácter $\pi \rightarrow \pi^*$, y menos extendida para transiciones del tipo MLCT.

Tabla 5.8 Datos de espectros UV-vis experimentales y calculados. Los valores de λ_{\max} y $\lambda_{\text{calc.}}$ están dados en nm.

Comp	$\lambda_{\max}(\text{exp.})^b$	$\lambda_{\text{calc.}}$ (transición principal) ^c	Componente principal de la transición	Naturaleza de la transición
1	280 (banda a)	316 (0.191)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	$\pi \rightarrow \pi^*$
	365 (banda b)	367 (0.968)	HOMO \rightarrow LUMO	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	277 (banda a)	273 (0.111)	HOMO \rightarrow LUMO+1	$\pi \rightarrow \pi^* + \text{M(Fe)LCT}$ (menor)
	339 (banda b)	374 (0.744)	HOMO-2 \rightarrow LUMO	$\pi \rightarrow \pi^* + \text{M(Fe)LCT}$
	464 (banda c)	532 (0.023)	HOMO \rightarrow LUMO	M(Fe)LCT
4	289 (banda a)	303 (0.108)	HOMO-4 \rightarrow LUMO	M(Ni)LCT
	416 (banda b)	380 (0.090)	HOMO \rightarrow LUMO+2	LM(Ni)CT + $\pi \rightarrow \pi^*$ (menor)
	449 (banda c)	436 (0.829)	HOMO \rightarrow LUMO	$\pi \rightarrow \pi^*$
5/5'	280 (banda a)	300 (0.305)	HOMO-5 β \rightarrow LUMO β	LM(Cu)CT + $\pi \rightarrow \pi^*$ (menor)
	344 (banda b)	342 (0.192)	HOMO-1 β \rightarrow LUMO+1 β	$\pi \rightarrow \pi^* + \text{M(Cu)LCT}$ (menor)
	404 (banda c)	437 (0.444)	HOMO-1 α \rightarrow LUMO α	$\pi \rightarrow \pi^* + \text{LM(Cu)CT}$ (menor)
6	280 (banda a)	366 (0.156)	HOMO-3 \rightarrow LUMO	$\pi \rightarrow \pi^* + \text{M(Fe+Ni)LCT}$ (menor)
	413 (banda b)	420 (0.579)	HOMO \rightarrow LUMO	$\pi \rightarrow \pi^* + \text{M(Fe)LCT}$ (menor)
	456 (banda c)	534 (0.025)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	M(Fe)LCT
7	279 (banda a)	302 (0.124)	HOMO β -5 \rightarrow LUMO β	M(Fe) \rightarrow M(Cu)
	338 (band ab)	341 (0.05)	HOMO-2 β \rightarrow LUMO β +2	M(Fe)LCT
	400 (banda c)	413 (0.420)	HOMO β \rightarrow LUMO β +1	n \rightarrow $\pi^* + \text{M(Fe)LCT}$ (menor)
	462 (banda d)	540 (0.03)	HOMO α \rightarrow LUMO α	$\pi \rightarrow \pi^* + \text{M(Fe)LCT}$ (menor)

^a Cálculos B3LYP con corrección de solvente (CH_2Cl_2) (ver Capítulo 3). ^b Valores registrados en CH_2Cl_2 . Fuerza del oscilador dada entre parentesis.

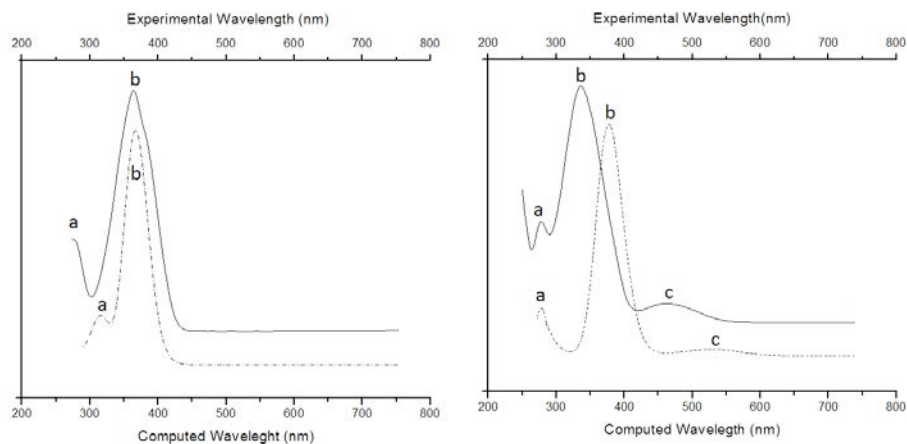


Figura 5.20. Espectros electrónicos de (1) y (2). Los espectros experimentales (línea continua, superior) registrados a 298K en DCM y simulados (línea discontinua, inferior) calculados usando la función híbrida B3LYP y COSMO/DCM.

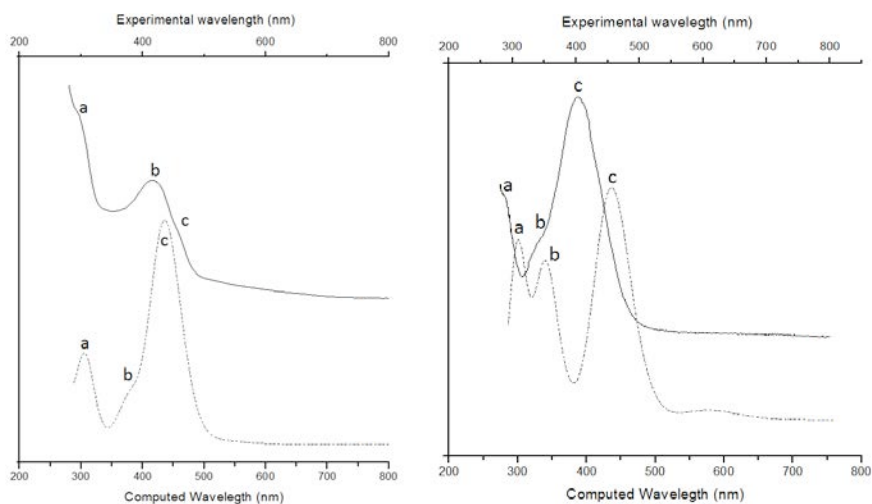


Figura 5.21. Espectros electrónicos de (4) y (5). Los espectros experimentales (línea continua, superior) registrados a 298K en DCM y simulados (línea discontinua, inferior) calculados usando la función híbrida B3LYP y COSMO/DCM.

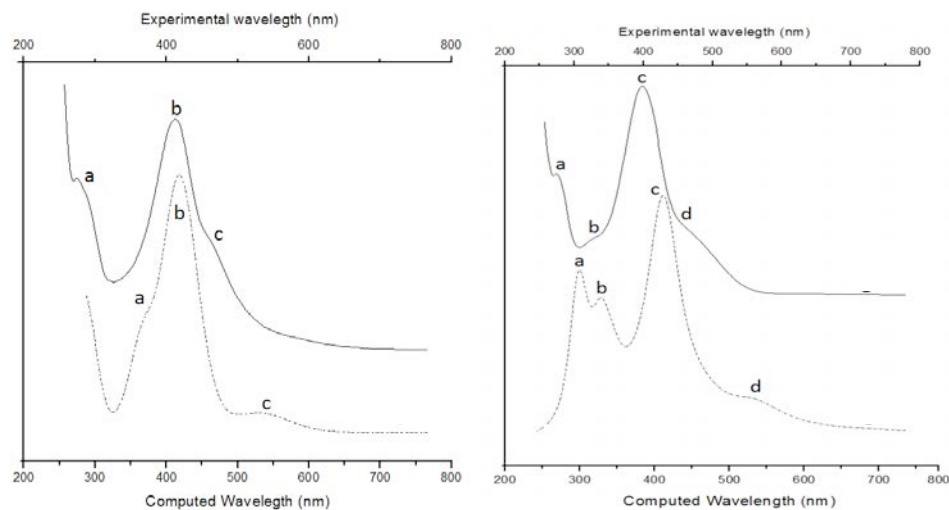


Figura 5.22. Espectros electrónicos de (6) y (7). Los espectros experimentales (línea continua, superior) registrados a 298K en DCM y simulados (línea discontinua, inferior) calculados usando la función hibrida B3LYP y COSMO/DCM.

5.8. Propiedades magnéticas de los complejos (5) y (8).

Las propiedades magnéticas de los complejos (5) y (8) han sido medidas desde temperatura ambiente hasta 2K, usando un campo aplicado constante de 2kOe. Una muestra de polvo congelado de (8) muestra una susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura $\chi_M T$ que decrece continuamente desde $0.375 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ hasta casi cero ($0.02 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$). Esto es una clara indicación que existen muy fuertes interacciones anti-ferromagnéticas entre los dos espines. La dependencia experimental de la temperatura de $\chi_M T$ de los dos espines interactuando a través de la ecuación de Heisenberg-Dirac-van Vleck Hamiltonian ($H = -J \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B$) es reproducida por una ligera modificación de la ecuación de Bleany-Bowers^{110,111} :

Ec. (4):

$$\chi_M T = (1 - x) \frac{2Ng^2 \beta^2}{k} \frac{1}{3 + \exp(-\frac{J}{kT})} + x \frac{2Ng^2 \beta^2}{3k} S(S + 1)$$

El mejor acuerdo entre experimentos y teoría (ver Figura 5. 23) fue obtenido con $g = 2.15$ y $J = -397 \text{ cm}^{-1}$. Tal respuesta anti-ferromagnética de acoplamiento de espin, debe involucrar dos orbitales dx^2-y^2 de los centros metálicos contenidos en el complejo por medio de los puentes ecuatoriales que forman los ligandos en el enlace Cu-O-Cu (ángulo: 102.95°). Por otra parte, el complejo (5) muestra grandes diferencias en relación al complejo (8). De hecho, $\chi_M T$ es constante e igual a $0.87 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Las propiedades magneto-estructurales y teóricas de estos compuestos son presentadas en detalle en la referencia⁸⁹.

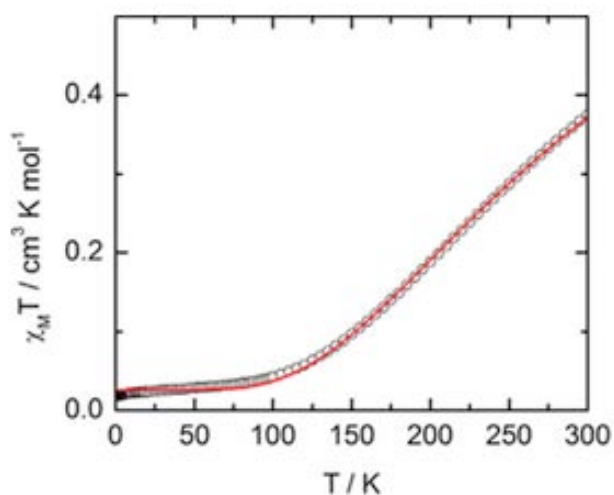


Figura 5.23. dependencia de la temperatura de $\chi_M T$ del compuesto (8) (círculos vacíos) con la mejor curva obtenida (línea roja continua).

5.9. espectroscopía EPR de (5) y (8).

Los espectros EPR de banda-X de los complejos (5) y (8) fueron registrados en disolución y como muestras de polvo a temperatura ambiente (298 K). El espectro de (8), registrado sobre polvo microcristalino, no muestra ninguna señal EPR. En contraste, los espectros EPR del compuesto (5), obtenidos utilizando muestras policristalinas a temperatura ambiente (Figura 5.24), muestran una banda-ancha de resonancia, debido al acoplamiento de intercambio entre el ion Cu^{II} , a $g = 2.071$ con un valor de ΔH pico-a-pico de 71.5 G. Por otra parte, el espectro muestra una débil transición de campo medio $\Delta M_S = \pm 2$ (ver Figura 5.24 expansión) a $g = 4.181$, resultando en una indiscutible prueba de la existencia de un estado triplete ($S = 1$) en el estado sólido.

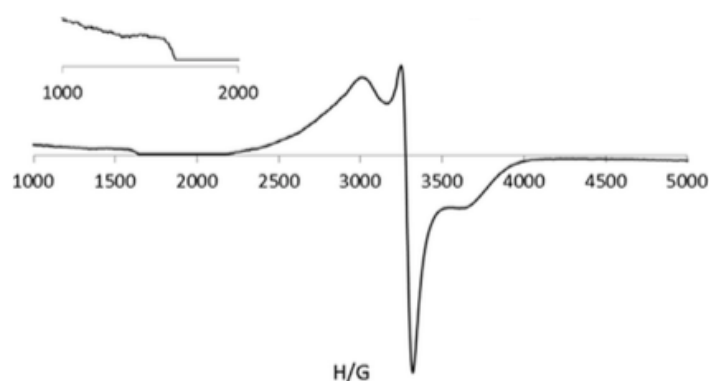


Figura 5.24. Espectro EPR experimental de **(5)** registrado en el estado sólido a 298 K, con una expansión en la región de campo medio.

Los espectros del complejo **(8)**, registrados utilizando piridina como disolvente, muestran un aspecto típico de complejos mononucleares de Cu^{II} , donde es posible distinguir una bien definida estructura hiperfina con un valor isotópico de $g = 2.115$ con una constante hiperfina de acoplamiento de $A_{\text{Cu}} = 76$ G. Esta observación sugiere que luego de disolver el complejo, la estructura dimerica de **(8)** es destruida, como se reporta para algunos complejos de Cu^{II} .^{112–115}

Por otra parte, a 298 K una disolución de **(5)** en CH_2Cl_2 :1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1:1 v:v) (ver Figura 5.25), muestra un espectro con estructura superfina parcialmente resuelta (5 líneas, $A_{\text{N}} = 11.5$ G) superpuesta con el cuartete de la estructura hiperfina centrada a $g_{\text{iso}} = 2.101$ con un acoplamiento hiperfino $A_{\text{Cu}} = 90$ G. Esta información es consistente con especies mononucleares de cobre(II) ($S = 1/2$), que contienen un ión Cu^{II} en un entorno de coordinación plano cuadrado o piramidal ligeramente distorsionado.^{94,116–118}

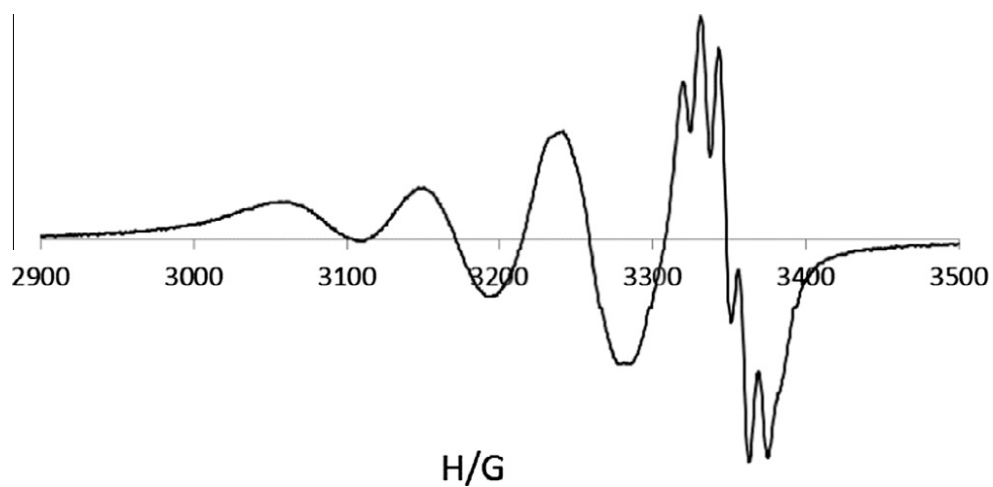


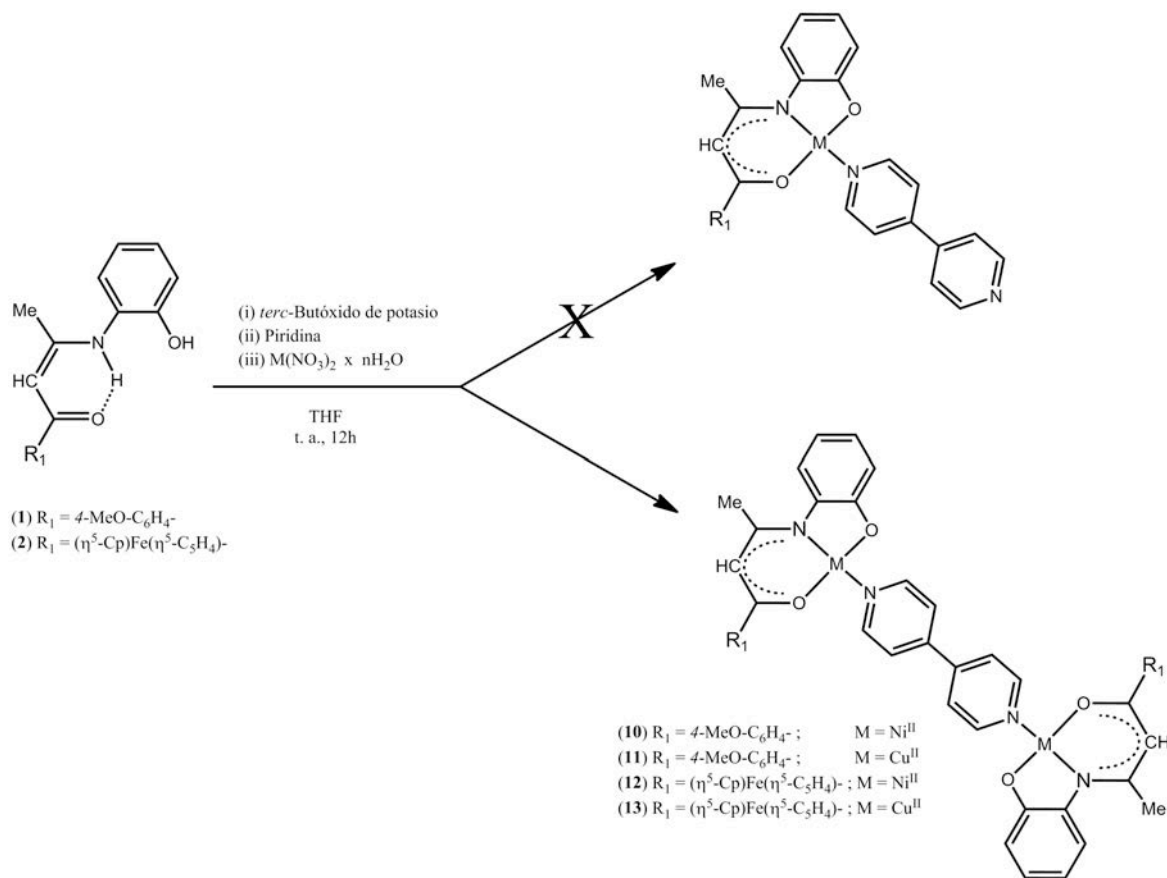
Figura 5.25. Espectro EPR de banda-X de (5) registrado en una mezcla CH_2Cl_2 :1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1:1 v:v) a 298 K.

CAPÍTULO 6. Nuevos Aductos Dipolares Asimétricos.

6.1 Introducción

Posterior a la obtención, autenticación y estudio de los complejos $[\{D-ONO\}M^{II}\{Py\}]$ derivados de ligandos funcionalizados con grupos electro-donantes (4)-(7), estudiados en el capítulo anterior, se procedió a realizar la preparación de complejos similares, pero utilizando, esta vez, el *spacer* 4, 4'-bipiridina como ligando auxiliar en lugar de piridina, con la finalidad de preparar precursores de “nuevos aductos dipolares asimétricos” del tipo **1** (ver Figura R1, Página 25).

Según reportes publicados en los últimos años, es posible obtener complejos ONX de Ni^{II} y Cu^{II} que contienen el *spacer* 4,4'-bipiridina mono-coordinado en un modo $\{ONX\}M^{II}-NC_5H_4-C_5H_4N$,⁵⁹ en donde solamente un átomo de nitrógeno está coordinando al centro metálico, conservándose el átomo de nitrógeno restante disponible para la coordinación de un complejo diferente, en nuestro caso un complejo ONO sustituido con grupos electro-aceptores. Sin embargo, contrariamente a los reportes presentes en la literatura, todos los intentos realizados utilizando los ligandos ONO (**1**) y (**2**) como precursores, en una relación molar *spacer* bidentado, 4,4'-bypy : ligando di-aniónico, L^{2-} , 2:1 - 4:1, siempre condujeron a la formación de complejos simétricos de fórmula general $[\{ONO\}M^{II}-(4,4'-bypy)-M^{II}\{ONO\}]$, en donde el *spacer* coordina dos centros metálicos divalentes conectando dos fragmentos electro-donantes $\{M^{II}ONO-D\}$ (ver Esquema 6.1).



Esquema 6.1. Síntesis de complejos ONO con sustituyentes electro-donantes simétricos (10)-(13).

6.2. Complejos ONO electro-donantes simétricos (10)-(13).

Los complejos simétricos ONO (10)-(13), fueron sintetizados en primera instancia utilizando relaciones molares, L^{2-} : *spacer* : M^{II} desde 1:2:1 hasta 1:4:1, obteniendo en todos los casos rendimientos entre 50-55%. Con el fin de optimizar el rendimiento en la síntesis de estos complejos simétricos, se modificaron las relaciones molares, empleando H_2L (1 o 2) : *tert*-BuOK : 4,4'-bipiridina : M^{II} , en las proporciones, 2:3:1:2. Bajo estas condiciones experimentales el rendimiento aumentó en rangos del 20-30%.

6.2.1 Espectroscopía FT-IR y RMN de ^1H de (10)-(13).

Los complejos (10)-(13), fueron caracterizados mediante espectroscopía FT-IR, RMN de ^1H y ^{13}C , análisis elemental y difracción de rayos-X de monocristales. Los espectros FT-IR de estos complejos binucleares, muestran una cierta similitud con los espectros de los complejos análogos mono-nucleares (4)-(7), obtenidos utilizando piridina como ligando auxiliar. La característica más sobresaliente de los espectros de (10)-(13), es la presencia de bandas muy marcadas entre $1540\text{-}1601\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones *stretching* de los enlaces $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, presentes en los fragmentos ceto-iminolato y 4,4'-bpy contenidos en los complejos simétricos.

Por otra parte, el espectro RMN de ^1H del complejo (10), permite aseverar que el *spacer* / 4,4'-bpy se coordina a dos centros metálicos M^{II} , conectando dos fragmentos sustituidos con grupos electro-donantes. Las señales obtenidas muestran un desplazamiento químico muy similar al del complejo (4). Sin embargo, al analizar las señales correspondientes al *spacer*, es posible notar la presencia de dos señales observadas a 7.42 y 8.70 ppm (relación de integración 4H:4H), atribuidas a los protones H-19, H-19', H-21, H-21' y H-18, -18', -22, -22', respectivamente, que indicarían que el *spacer* se encuentra coordinado a dos centros metálicos de Ni^{II} , en una geometría plano-cuadrada, en donde se observan dos medias unidades de complejo magnéticamente equivalentes. Por otra parte, al analizar el espectro RMN de ^1H del complejo (12), es posible observar que el patrón de resonancia exhibido es congruente con una geometría análoga a la observada en el caso de (10), en donde las señales a 7.44 y 8.65 ppm (relación de integración 4H:4H), atribuidas a los protones internos (H-22, H-22', H-27 y H-29) y a los protones externos (H-21, H-25, H-26 y H-30), respectivamente, indicarían que ambos átomos de nitrógeno, contenidos en el *spacer*, se encuentran conectados a fragmentos sustituidos por los grupos electro-donantes $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{ONO-D}\}$.

6.2.2 Difracción de rayos-X de monocristal de (10)-(13).

La estructura molecular de (10), determinada mediante difracción de rayos-X de monocristal, revela que el complejo simétrico cristaliza en el grupo espacial Monoclínico, “P2₁/c”. El análisis de la información cristalográfica confirma los resultados obtenidos mediante espectroscopia RMN de ¹H, exhibiendo una estructura molecular que consiste en una geometría plano-cuadrada, en donde dos centros de Ni^{II} se encuentran en un entorno de coordinación formado por un ligando ONO (1) y se conectan a través del *spacer* 4,4'-bipiridina formando un complejo binuclear simétrico (ver Figura 6.1). Las distancias de enlace obtenidas muestran una tendencia similar a las observadas en el caso del complejo (4) (ver Tabla 6.1). El análisis de los datos contenidos en la tabla 6.2 revela valores de ángulo de enlace N(1)-Ni(1)-N(2) de 173.94(14)° y O(1)-Ni(1)-O(2) de 175.57(14)°, para ambos centros metálicos, comprobando la geometría propuesta basándose en los resultados espectroscópicos de (10). Por otra parte, resulta importante notar el grado de co-planaridad exhibida por el sistema binuclear. El ángulo de torsión formado al realizar la comparación entre los planos medios calculados para los hetero-ciclos contenidos en el *spacer* 4,4'-bipy, *versus* el plano medio calculado para ambos centros de Ni^{II} es 1.877°, confirmando la alta planaridad exhibida por el sistema en estado sólido, lo que permitiría obtener una buena comunicación electrónica entre ambos centros metálicos.

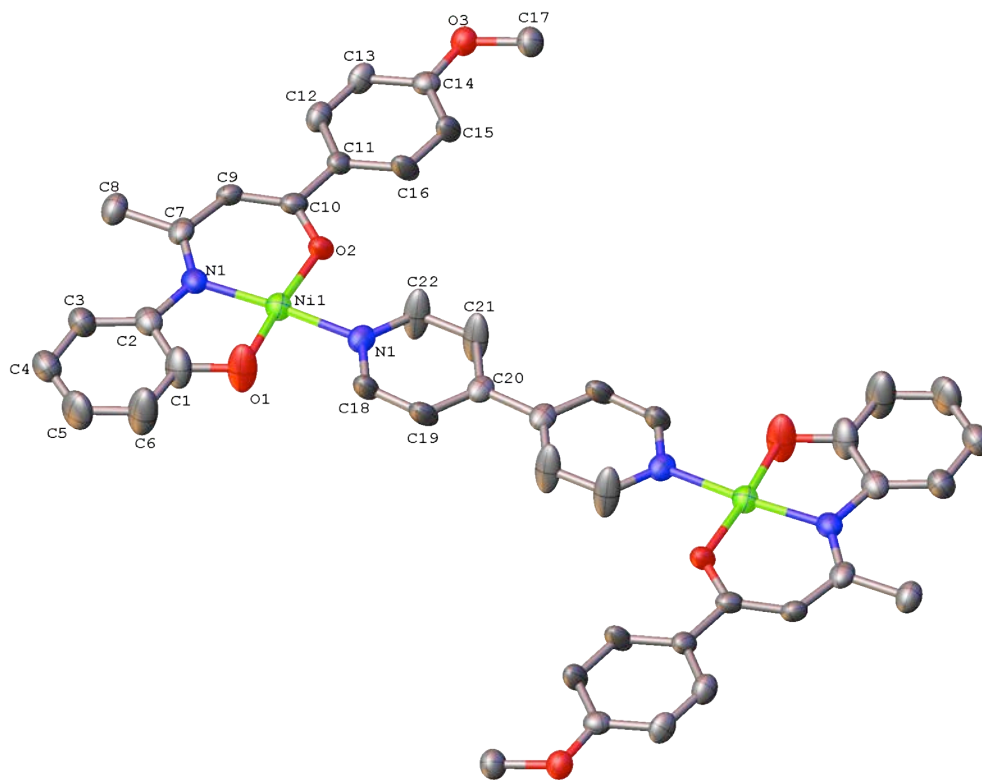


Figura 6.1. Estructura molecular del complejo (**10**), mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%.

Por otro lado, el complejo (**11**) cristaliza en el grupo espacial centro-simétrico Monoclínico, “ $P2_1/c$ ” (ver figura 6.2). El análisis de la estructura cristalina del complejo exhibe una unidad asimétrica que consiste en un complejo simétrico plano cuadrado, análogo a (**10**). Sin embargo, resulta importante destacar que el complejo bi-nuclear se comunica de manera apical, a través de dos interacciones cortas Cu-O(1)=2.411(5)Å, con una segunda unidad binuclear (en verde), formando fragmentos Cu₂O₂, análogos a los observados en el estudio cristalográfico del complejo (**8**) (ver Capítulo 5). Al aplicar las operaciones de simetría correspondientes al grupo espacial, es posible obtener una expansión del empaquetamiento cristalino (ver Figura 6.3). Esta organización molecular permite describir la formación de un polímero de coordinación en estado sólido, en cadenas

virtualmente infinitas a lo largo de la red cristalina (ver Figura 6.3), clasificadas en la literatura como estructuras tipo Zig-Zag.⁵⁸

Tabla 6.1. Distancias de enlace seleccionadas (Å) de los complejos (10)-(13).

Distancia de enlace	Complejo (10)	Complejo (11)	Complejo (12)	Complejo (13)
C(1)-O(1)	1.340(5)	1.342(8)	1.337(3)	1.349(3)
C(2)-N(1)	1.432(5)	1.428(8)	1.413(2)	1.420(3)
N(1)-C(7)	1.337(5)	1.328(8)	1.337(2)	1.325(3)
C(7)-C(9)	1.406(5)	1.404(8)	1.414(3)	1.409(3)
C(9)-C(10)	1.369(4)	1.401(9)	1.372(4)	1.384(3)
C(10)-O(2)	1.312(5)	1.307(8)	1.305(3)	1.296(3)
C(31)-O(3)			1.330(3)	
C(32)-N(3)			1.432(4)	
N(3)-C(37)			1.331(3)	
C(37)-C(39)			1.401(2)	
C(39)-C(40)			1.378(3)	
C(40)-O(4)			1.307(4)	
Ni(1)-O(1)	1.806(3)		1.828(7)	
Ni(1)-O(2)	1.834(3)		1.823(7)	
Ni(1)-N(1)	1.894(3)		1.866(8)	
Ni(1)-N(2)	1.965(3)		1.953(8)	
Ni(2)-O(3)			1.823(8)	
Ni(2)-O(4)			1.831(7)	
Ni(2)-N(3)			1.872(7)	
Ni(2)-N(4)			1.937(8)	
Cu(1)-O(1)		1.937(4)		
Cu(1)-O(2)		1.920(4)		
Cu(1)-N(1)		1.948(5)		
Cu(1)-N(2)		2.047(5)		
Cu(1)-O(1) apical		2.411(5)		
C(CNT)-Fe(1)			1.652(4)	1.658(5)
C'(CNT)-Fe(1)			1.643(4)	1.652(5)
C(CNT)-Fe(2)			1.639(4)	
C'(CNT)-Fe(2)			1.639(4)	
C(14)-O(3)	1.367(5)	1.388(8)		
O(3)-C(17)	1.425(5)	1.428(8)		

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄, Ph = C₆H₄, CNT = centroide.

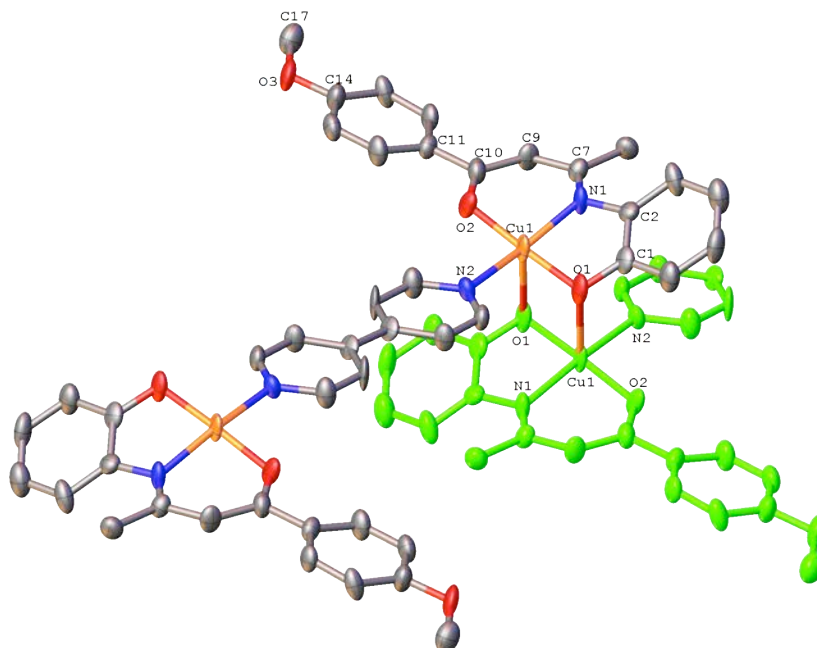


Figura 6.2. Estructura molecular del complejo (**11**), mostrando una numeración esquemática parcial y una interacción corta apical Cu-O con un complejo vecino (en verde). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%.

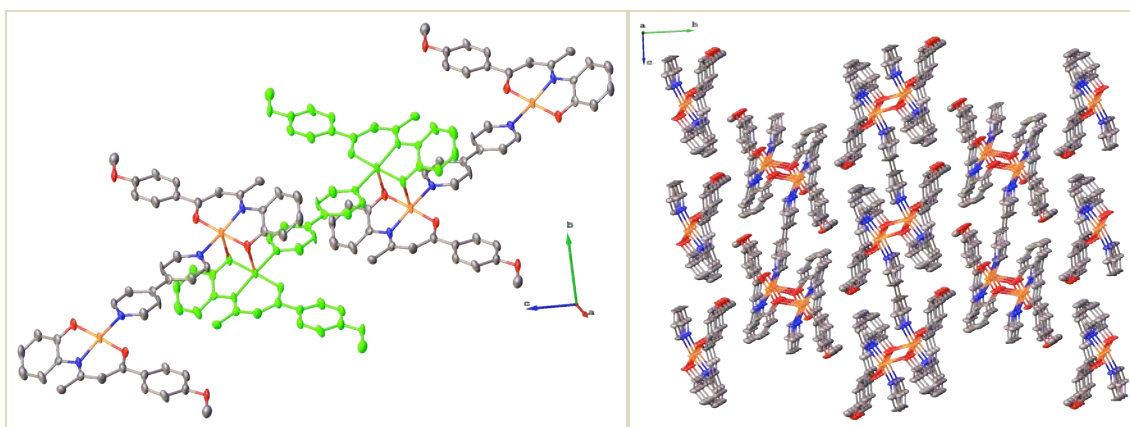


Figura 6.3. (Izquierda) Perspectiva de crecimiento de complejo (**11**), formando un polímero de coordinación en la red cristalina. (Derecha) Fragmento del empaquetamiento cristalino del complejo (**11**), mostrando una perspectiva del plano de corte en el eje a.

Por su parte, el análisis cristalográfico de los complejos derivados del ligando organometálico (**2**), muestra que el compuesto (**12**) mantiene su estructura tanto en estado sólido como en disolución, obteniendo una estructura molecular en acuerdo con la propuesta mediante espectroscopía RMN de ^1H . Este complejo adquiere una estructura tetra-nuclear en la que los dos fragmentos $\{\text{D-ONO}\}\text{Ni}^{\text{II}}$, se conectan mediante el spacer 4,4'-bypy, de forma análoga a la exhibida por el complejo (**10**). La geometría plano-cuadrada mostrada por cada centro metálico de Ni^{II} , puede ser corroborada al observar los ángulos de enlace de $\text{O}(1)\text{-Ni}(1)\text{-O}(2)$ y $\text{N}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(2)$ de 177.49° y 176.93° , respectivamente, que muestran una pequeña desviación del valor 180° , que presentaría una molécula con una geometría plana-cuadrada perfecta (ver Figura 6.4).

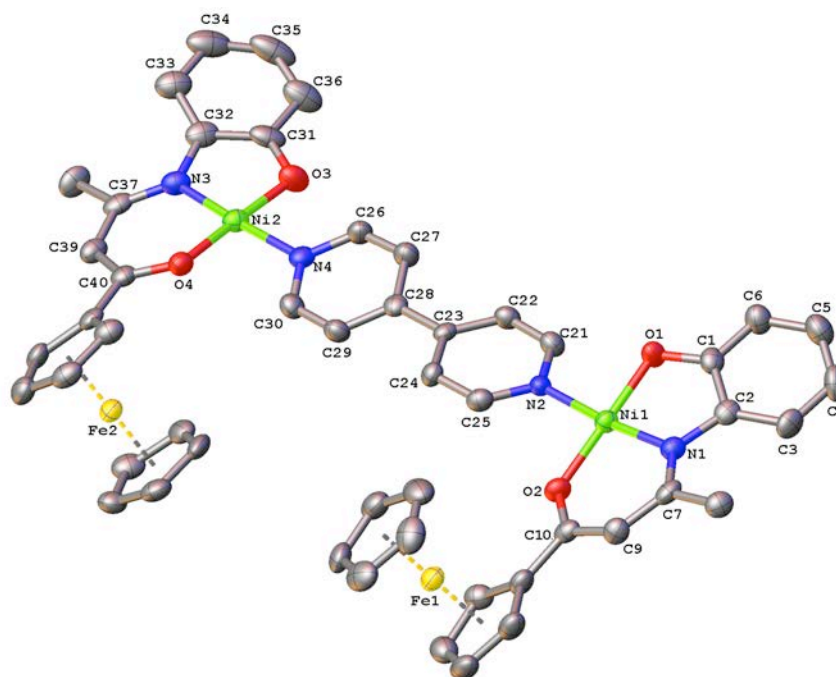


Figura 6.4. Estructura molecular del complejo (**12**) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%.

Tabla 6.2. Ángulos seleccionados (°) en los complejos (10)-(13).

	Ángulos de Enlace (°)			
	(10)	(11)	(12)	(13)
C(2)-C(1)-O(1)	117.7(4)	119.49	117.39	116.7(2)
C(6)-C(1)-O(1)	121.6(5)	121.86	122.40	121.7(2)
C(7)- N(1)-C(2)	126.1(4)	124.35	124.48	127.62(19)
N(1)-C(7)-C(9)	122.3(4)	123.37	121.16	121.1(2)
C(10)-C(9)-C(7)	127.7(4)	128.01	125.35	128.4(2)
C(9)-C(10)-O(2)	123.6(4)	124.11	124.37	125.7(2)
C(11)-C(10)-O(2)	114.7(4)	115.26	114.65	115.3(2)
C(32)-C(31)-O(3)			117.99	
C(36)-C(31)-O(3)			122.42	
C(37)- N(3)-C(32)			126.25	
N(1)-C(37)-C(38)			121.98	
C(39)-C(40)-O(4)			124.21	
C(41)C(40)-O(4)			114.92	
O(1)-Ni(1)-O(2)	175.57(14)		177.49	
N(1)-Ni(1)-N(2)	173.94(14)		176.93	
O(1)-Ni(1)-N(1)	86.63(15)		87.04	
O(2)-Ni(1)-N(1)	97.66(14)		95.44	
O(1)-Ni(1)-N(2)	87.48(15)		89.90	
O(2)-Ni(1)-N(2)	88.26(14)		87.62	
O(3)-Ni(2)-O(4)			174.57	
N(3)-Ni(2)-N(4)			174.50	
O(3)-Ni(2)-N(3)			87.09	
O(4)-Ni(2)-N(3)			96.39	
O(3)-Ni(2)-N(4)			87.99	
O(4)-Ni(2)-N(4)			88.70	
O(1)-Cu(1)-O(2)		177.41		175.73(7)
N(1)-Cu(1)-N(2)		163.96		
O(1)-Cu(1)-N(1)		84.77		160.46(4)
O(2)-Cu(1)-N(1)		93.72		99.14(7)
O(1)-Cu(1)-N(2)		90.25		
O(2)-Cu(1)-N(2)		90.65		
Cu(1)-O(1)-Cu(1) ^Ξ		93.61		
O(1)-Cu(1)-O(1) ^Ξ		86.39		
CNT-Fe(1)-CNT			178.72	179.41
CNT-Fe(2)-CNT			178.62	
C(14)-O(3)-C(17)	117.1(3)	116.2		

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄, Ph = C₆H₄, CNT = centroide, ^ΞDistancia apical.

El complejo (**13**) fue caracterizado mediante difracción de rayos-X de monocristal, obteniendo una estructura molecular análoga a la presentada por el complejo (**8**), que denominaremos (**13'**). La obtención de esta estructura tipo Cu_2O_2 se atribuye a una descoordinación del *spacer* al momento de utilizar una disolución preparada a partir del polvo para obtener los mono-cristales mediante evaporación lenta del solvente. Esta hipótesis se basa en el resultado del análisis elemental, así como el espectro FT-IR obtenido, que muestra un patrón análogo a los compuestos (**10**)-(**12**). La estructura molecular obtenida (**13'**) muestra un compuesto de coordinación que contiene dos centros de Cu^{II} comunicados a través de los átomos de O(1) contenidos en cada molécula de ligando electro-donante (**2**) (ver Figura 6.5). Además, las unidades organometálicas muestran una coordinación $[(\eta^5\text{-Cp})\text{-Fe-(}\eta^5\text{-Cp')}]$ -, indicada anteriormente en la descripción cristalográfica los complejos (**6**) y (**9**) (Capítulo 5), en donde los ligandos carbocíclicos se encuentra eclipsados entre sí. Finalmente, es importante indicar que este compuesto no presenta interacciones apicales en la red cristalina, presumiblemente debido al efecto de volumen que ejerce la tridimensionalidad impuesta por los sustituyentes ferrocenilo contenidos en el complejo.

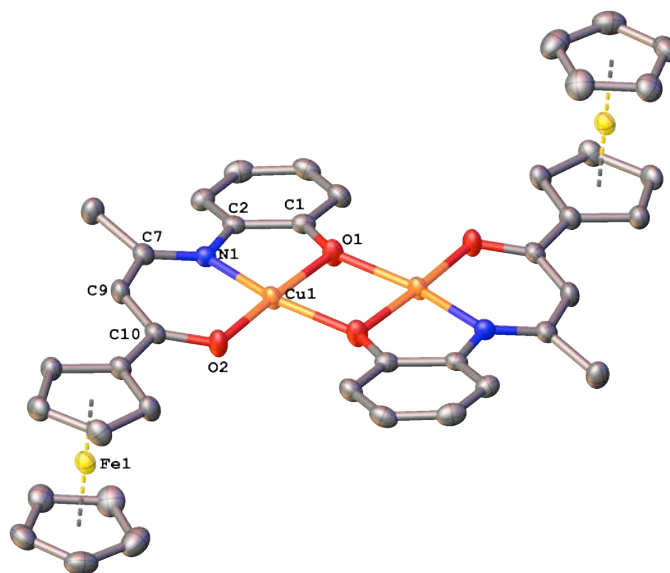


Figura 6.5. Estructura molecular del complejo (13') mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%.

6.3. Estrategias de preparación de nuevos aductos dipolares

En vista de la imposibilidad de utilizar la 4,4'-bypí como *spacer* para obtener aductos asimétricos, se decidió cambiar la estrategia de síntesis. Se optó por recurrir a tres metodologías de ensamblaje molecular reportadas en la literatura. Estas opciones consisten en obtener complejos ONO análogos a (4)-(7), utilizando en este caso una piridina funcionalizada en posición 4- con respecto al átomo de nitrógeno ($\text{NC}_5\text{H}_4\text{-R}$), con un grupo R, que le permita enlazarse con una segunda unidad, debidamente funcionalizada y así construir el *spacer* para obtener finalmente aductos dipolares, uno de los objetivos centrales de esta investigación. La Figura 6.6 resume las tres posibilidades evaluadas para construir los aductos dipolares, utilizando los ligandos funcionalizados con grupos electro-donantes

(1) y (2) como materiales de partida, para luego obtener complejos ONO precursores de nuevos aductos dipolares.

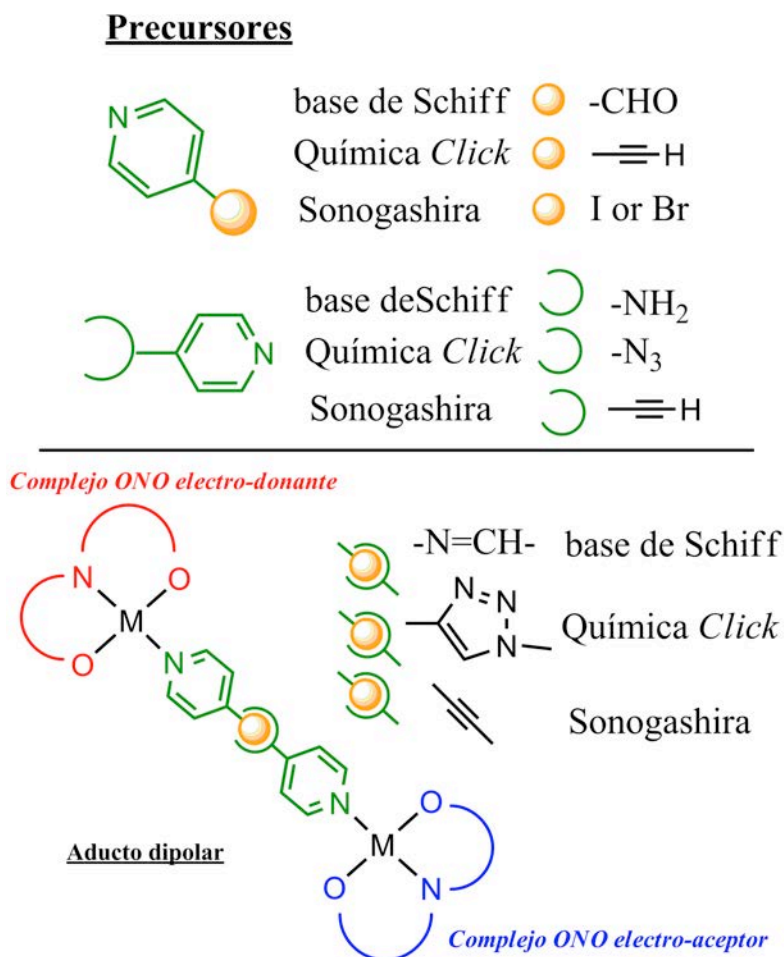


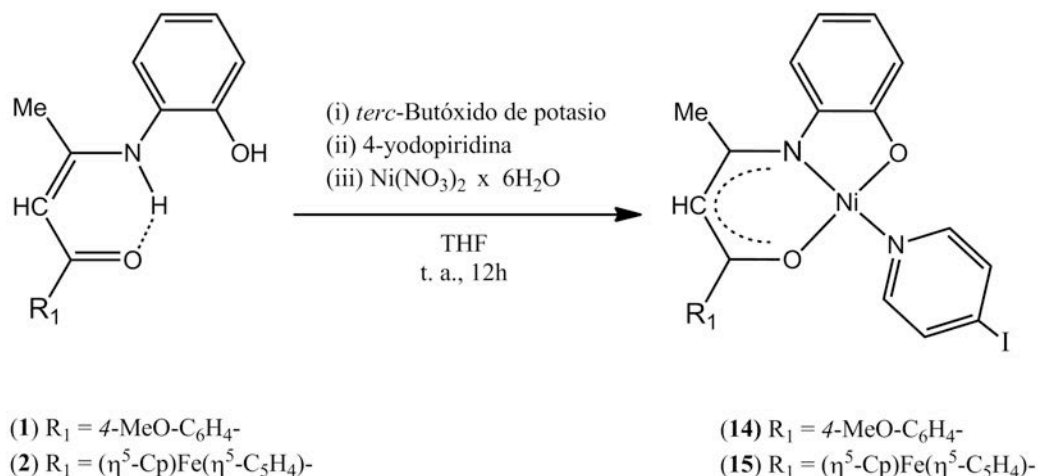
Figura 6.6. Posibles acoplamientos evaluados para la síntesis de nuevos aductos dipolares (tipo 1).

Luego de evaluar las tres posibles estrategias para obtener los aductos dipolares que se muestran en la Figura 6.6, se decidió descartar los acoplamientos *vía i)* base de Schiff, debido a que el enlace --C=NH-- que se forma presenta una componente angular que podría afectar la comunicación electrónica entre ambos fragmentos de M^{II} y *vía ii)* química click debido a la dificultad sintética que implicaba, considerando que se debía proteger el grupo

$-\text{N}_3$ para evitar la coordinación de éste al ion metálico M^{II} contenido en cada complejo. Por otra parte, se decidió realizar la reacción de síntesis de los aductos dipolares, utilizando la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, debido a que este acoplamiento permite conservar la planaridad del sistema a través de la formación de un enlace triple carbono-carbono. Además, utiliza los precursores 4-yodopiridina (o 4-bromopiridina) y la 4-etilpiridina que pueden ser utilizadas sin necesidad de protección previa y presentan una muy buena solubilidad en THF, lo que resulta muy favorable para la metodología de síntesis de complejos ONO desarrollada en este trabajo de investigación. Además, resulta importante señalar que debido a los diferentes resultados que se obtuvieron al utilizar el Cu^{II} y el Co^{II} como centros metálicos en presencia de diferentes piridinas (ver Capítulo 5), se decidió utilizar únicamente Ni^{II} como centro metálico en el desarrollo de los aductos dipolares *vía* acoplamiento cruzado Sonogashira.^{119,120}

6.3.1 *Complejos precursores (14)-(15).*

Una vez seleccionada la metodología de preparación, se procedió a sintetizar complejos ONO análogos a (4) y (5), presentados previamente en el Capítulo 5. Para esto se utilizaron los ligandos (1) y (2), empleando un procedimiento análogo al utilizado en la síntesis de los complejos (4) y (6) (ver Capítulo 3). El esquema 6.2 muestra las condiciones utilizadas en la síntesis de los complejos (14) y (15).



Esquema 6.2. Síntesis de complejos sustituidos con grupos electro-donantes (14) y (15), conteniendo yodo en la posición 4 de la piridina.

6.3.2 Espectroscopia FT-IR y RMN de ^1H de (14) y (15).

Los espectros FT-IR de los compuestos (14) y (15), registrado en estado sólido, permiten caracterizar en una primera instancia la formación de los complejos debido a la ausencia de las bandas vibracionales $\nu(\text{NH})$ y $\nu(\text{OH})$ presentes en los ligandos precursores (1) y (2). Además, es posible notar la presencia de dos nuevas bandas de mediana intensidad, a 620 y 655 cm^{-1} , respectivamente, atribuidas a las vibraciones del enlace carbono-yodo. Finalmente, los espectros FT-IR obtenidos fueron comparados con los espectros previamente obtenidos para los complejos análogos (4) y (5), permitiendo apoyar la formación de los complejos plano-cuadrados asimétricos en presencia de la 4-yodopiridina.

Los espectros RMN de ^1H de los complejos (14) y (15), permiten comprobar la estructura propuesta mediante el análisis de los espectros FT-IR. Ambos espectros muestran señales con desplazamientos químicos e integraciones coherentes con el esqueleto de los

ligandos ONO (**1**) y (**2**) (ver Capítulo 3). Además, es posible observar en el espectro de (**14**) dos singletes anchos a 7.63 y 8.25 ppm, con una integración 2H y 2H, respectivamente, atribuidos a los protones piridínicos H-19 y H-22 y a los protones H-18 y H-21, contenidos (ver Figura 6.7 para numeración) en el ligando auxiliar. Además, al estudiar el espectro RMN ^1H (**15**), es posible observar en forma análoga a (**14**), dos dobletes 7.77 y 8.25ppm, con integración 2H y 2H, respectivamente, atribuidos a los protones H-22, H-24 y H-21 y H-25 contenidos en el ligando (**2**).

6.3.3 Difracción de rayos-X de monocristal

La estructura molecular propuesta para los complejos (**14**) y (**15**), a través del análisis de los espectros FT-IR y RMN 1D y 2D, fue posteriormente autenticada mediante la difracción de rayos-X de un mono-cristal del complejo (**14**), que permitió obtener y analizar la estructura molecular del complejo en el estado sólido. La perspectiva ORTEP del complejo diamagnético (**14**) se muestra en la Figura 6.7.

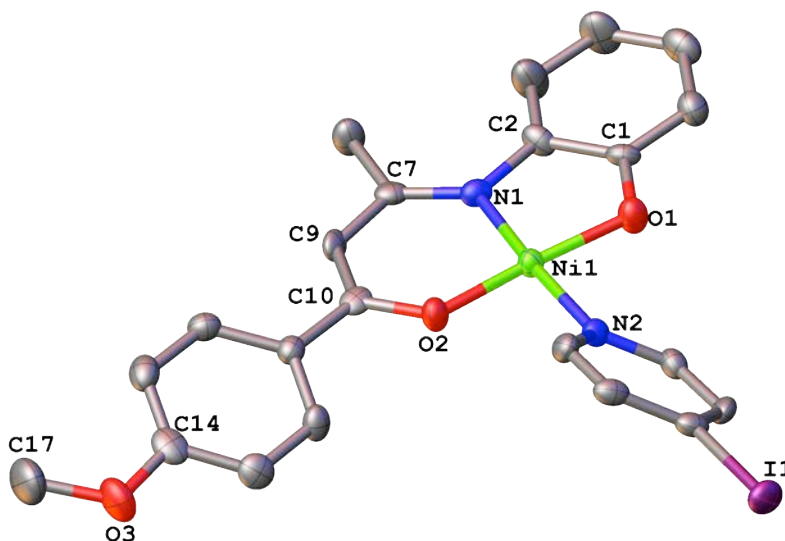


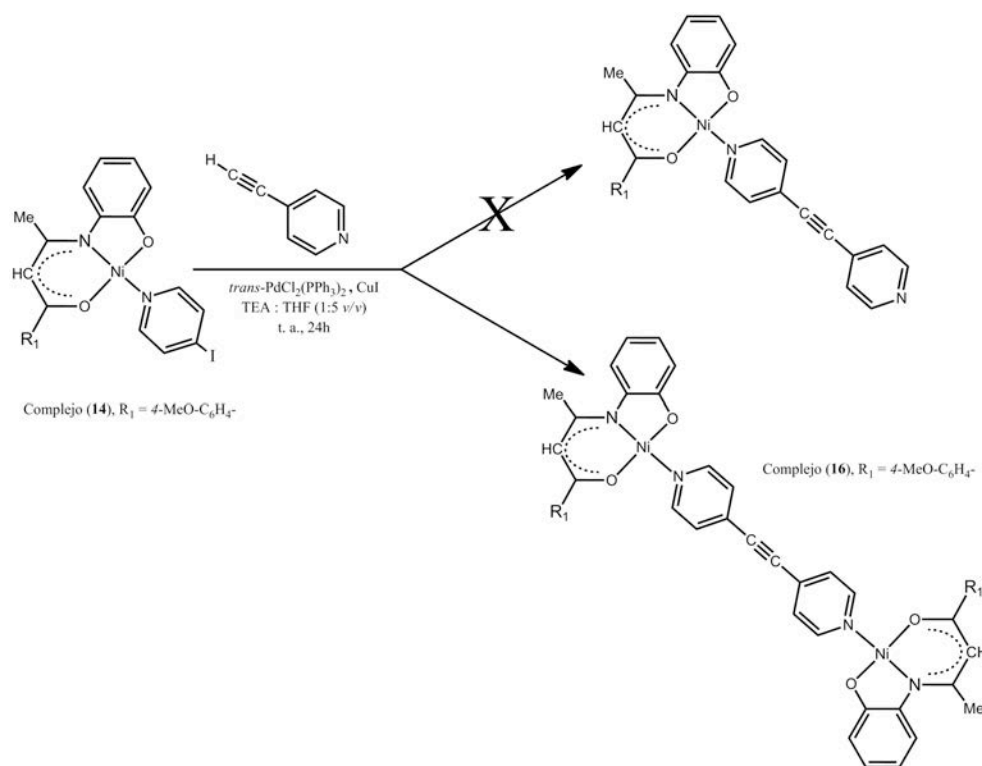
Figura 6.7. Estructura molecular del complejo (**14**) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las

elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%. Distancias de enlace (Å): N(1)-Ni(1)= 1.880; N(2)-Ni(1)= 1.923; O(1)-Ni(1)= 1.819; O(2)-Ni(1)= 1.812; I(1)-C(20)= 2.096. Ángulos de enlace (°): N(1)-Ni(1)-N(2)= 175.21 ; O(1)-Ni(1)-O(2)= 173, 55; N(1)-Ni-O(1)= 88.32; N(1)-Ni(1)-O(2)= 97.73; N(2)-Ni(1)-O(2)= 86.97; N(2)-Ni(1)-O(1)= 87.01.

El complejo (**14**) cristaliza en el grupo espacial centro-simétrico ortorrómbico *Pbca*. Una selección de distancias y ángulos de enlace se entregan en la descripción de la Figura 6.7. El análisis de estos datos cristalográficos muestra que (**14**) presenta distancias de enlace análogas a las del complejo (**4**). No obstante, resulta importante destacar que la obtención de un mono-cristal del complejo (**14**), permite confirmar que el ligando auxiliar permanece coordinado al Ni^{II}, en estado sólido.

6.3.4 Primera aproximación a los aductos dipolares.

Luego de sintetizar y caracterizar los complejos (**14**) y (**15**), se procedió a realizar una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira¹²⁰ entre el complejo (**14**) y la 4-etinilpiridina, utilizando el reactivo clorhidrato de 4-etinilpiridina como precursor, desprotonado *in situ* en una reacción *one-pot*, según las condiciones indicadas en el Esquema 6.3.



Esquema 6.3. Síntesis del complejo binuclear (**16**).

Sorpresivamente, el resultado de esta reacción es un complejo simétrico (**16**) análogo al complejo (**10**). La obtención de este complejo simétrico, puede ser explicada en dos etapas: i) la formación exitosa del triple enlace carbono-carbono, obteniendo el

complejo denominado intermedio en el Esquema 6.3, seguido del paso **ii**) que consiste en el desplazamiento del ligando lábil 4-yodopiridina de otra molécula de complejo precursor (**14**), obteniendo como resultado final el complejo (**16**). Este complejo binuclear ha sido caracterizado mediante espectroscopia RMN de ^1H obteniendo un patrón de señales e integración concordante con la estructura propuesta en el Esquema 6.3. Además, es importante señalar que desde el polvo microcristalino obtenido en la reacción fue posible obtener mono-cristales del complejo (**16**), adecuados para difracción de rayos-X, lo que permitió comprobar los resultados obtenidos mediante el análisis del espectro RMN de ^1H de este complejo. En la Figura 6.8. Se muestra la perspectiva ORTEP del complejo (**16**), en donde es posible notar que la distancia del enlace C(7)-C(7'), permite confirmar que la reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira es efectiva para enlazar complejos ONO con sustituyentes electro-donantes, precursores de nuevos aductos dipolares asimétricos.

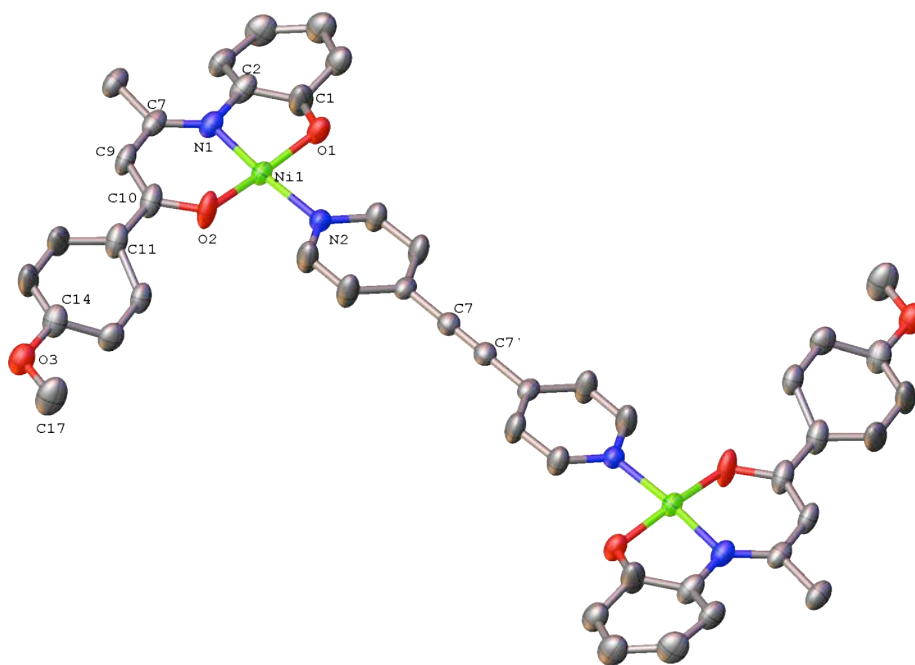


Figura 6.8. Estructura molecular del complejo (**16**) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%. Distancia de enlace: C7-C7' = 1.199 Å.

Además, resulta importante destacar que desde las aguas madres de la reacción de síntesis del complejo (**16**) se pudo obtener algunos mono-cristales del complejo de *trans*-PdI₂(PPh₃)₂ (**17**), evidencia irrefutable de que el acoplamiento cruzado ocurre, ya que este complejo se obtiene como resultado de la interacción del catalizador *trans*-PdCl₂(PPh₃)₂ con el precursor (**14**) que contiene la 4-yodopiridina. En la Figura 6.9 se presenta una perspectiva ORTEP del complejo plano-cuadrado (**17**), así como una selección de distancias y ángulos de enlace. Adicionalmente, en la sección anexos es posible encontrar las Tablas A.15 que contienen los parámetros cristalográficos experimentales correspondientes a los complejos nombrados anteriormente.

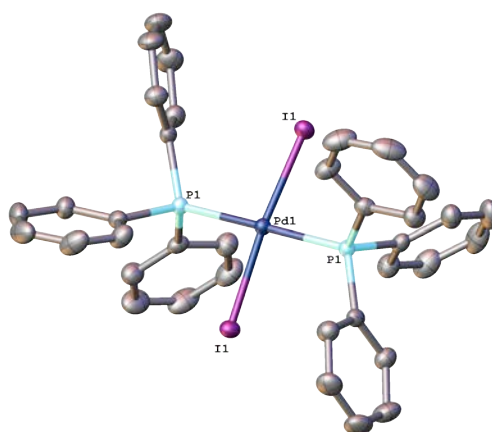
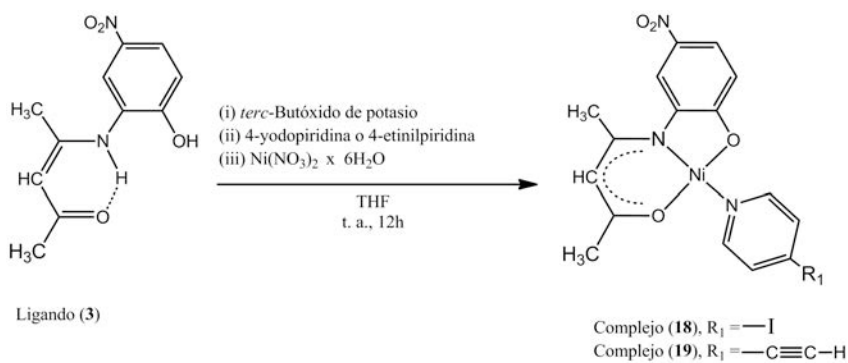


Figura 6.9. Estructura molecular del complejo (**17**) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%. Distancias de enlace (Å): Pd(1)-I(1)= 2.612; Pd(1)-P(1)= 2.339. Ángulos de enlace (°): P(1)-Pd-P(1')= 177.87; I(1)-Pd(1)-I(1')= 168.23.

6.3.5 Cambio de estrategia de síntesis de aductos dipolares asimétricos

En vista de los resultados obtenidos, en una primera aproximación sintética para la obtención de aductos dipolares a través de reacciones de acoplamiento cruzado Sonogashira,¹²⁰ se decidió cambiar la estrategia de síntesis, consistente en realizar una reacción de acoplamiento cruzado del mismo tipo entre un complejo ONO derivado de un ligando electro-donante (**1** o **2**) y un complejo ONO derivado del ligando electro-aceptor (**3**). Para esto se propuso la síntesis de dos nuevos precursores, que consisten en complejos ONO funcionalizados con grupos electro-aceptores que contienen el ligando auxiliar 4-yodopiridina (**18**) y 4-etinilpiridina (**19**), coordinado al Ni^{II}, respectivamente. La síntesis de estos complejos ONO fue realizada siguiendo un protocolo de síntesis análogo al del complejo (**4**) (ver Capítulo 3), utilizando el ligando ONO (**3**).



Esquema 6.4. Síntesis de complejos ONO electro-aceptores (**18**) y (**19**).

6.3.6 Espectroscopia FT-IR y RMN de ^1H de (18) y (19).

Los espectros FT-IR de (18) y (19) registrados en estado sólido, muestran las bandas correspondientes al ligando (3), con excepción de una clara ausencia de las bandas vibracionales de estiramiento $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{O-H})$, atribuidas a la formación de los correspondientes complejos plano-cuadrados. Además, es posible notar la presencia de nuevas bandas vibraciones a 1390 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones $\text{C}=\text{C}$ en el anillo piridínico (ver Capítulo 5). También es posible ver en cada espectro dos bandas a $1597\text{-}1476\text{ cm}^{-1}$ y 1285 y 1384 cm^{-1} , respectivamente, atribuidas a las vibraciones de estiramiento del grupo $-\text{NO}_2$ contenido en los complejos (18) y (19).

Por otra parte, los espectros RMN de ^1H de los complejos (18) y (19), muestran las señales correspondientes al esqueleto del ligando (3). Para el complejo (18), las primeras tres señales del espectro a 1.84, 2.42, 5.27 ppm (proporción de integración, 3H:3H:1H) son atribuidas a los protones contenidos en los fragmentos $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$, $\text{CH}_3\text{-}$ y $-\text{CH}=\text{}$. La zona aromática muestra un singlete y dos dobletes a 7.66, 7.70, 6.44 ppm, respectivamente, con una relación de integración, 1H: 2H: 2H, atribuidas a las señales del anillo 4-nitro-*o*-fenileno, H-3, H-5 y H-6. Finalmente, la presencia del ligando auxiliar 4-yodopiridina se ve confirmada por la presencia de dos singletes anchos a 7.71 y 8.08 ppm (relación de integración 2H:2H), atribuidos a los grupos de protones magnéticamente equivalentes H-12, H-16 y H-13, H-15 contenidos en el cuarto ligando del complejo plano cuadrado (18). Por otra parte, el complejo (19) muestra un patrón de resonancia de protones análogo al del complejo (18) (ver Capítulo 3), sin embargo la presencia del protón del grupo etinil a 3.49 ppm (1H), confirma la coordinación del ligando auxiliar 4-etinilpiridina al centro Ni^{II} .

6.3.7 Difracción de rayos-X de mono-cristal de (18) y (19).

La difracción de rayos-X de mono-cristales de los complejos (18) y (19), confirma la estructura molecular propuesta para estos complejos, sustituidos por grupos electro-aceptores, basándose en los resultados espectroscópicos anteriormente expuestos. El complejo (18) cristaliza en el grupo espacial centro-simétrico Monoclínico “ $P 2_1/c$ ”, mientras que el complejo (19) lo hace en el grupo espacial Ortorrómico “ $P cnb$ ”. Las Figuras 6.10 y 6.11 muestran las perspectivas ORTEP de los complejos (18) y (19), respectivamente. El análisis de los resultados cristalográficos permiten comprobar que (18) y (19) adoptan una geometría plano-cuadrada, en donde el ion metálico Ni^{II} se encuentra en un ambiente de coordinación compuesto por dos átomos de oxígeno contenidos en el ligando ONO electro-aceptor (3) y dos átomos de nitrógeno, uno contenido en el ligando base de Schiff y otro contenido en el ligando auxiliar respectivo.

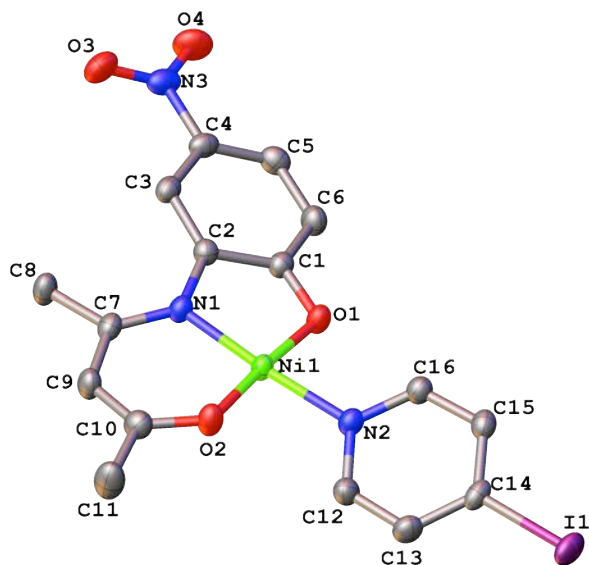


Figura 6.10. Estructura molecular del complejo (18) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las

elipsoides térmicas han sido dibujadas a una probabilidad del 50%. Distancias de enlace (Å): N(1)-Ni(1)= 1.879; N(2)-Ni(1)= 1.940; O(1)-Ni(1)= 1.837; O(2)-Ni(1)= 1.831; C(4)-N(3)= 1.448; N(3)-O(3)= 1.237; N(3)-O(4)= 1.227; C(14)-I(1)= 2.089 . Ángulos de enlace (°): N(1)-Ni(1)-N(2)= 175.87; O(1)-Ni(1)-O(2)= 176.55; C(4)-N(3)-O(3)= 118.46; C(4)-N(3)-O(4)= 119.08.

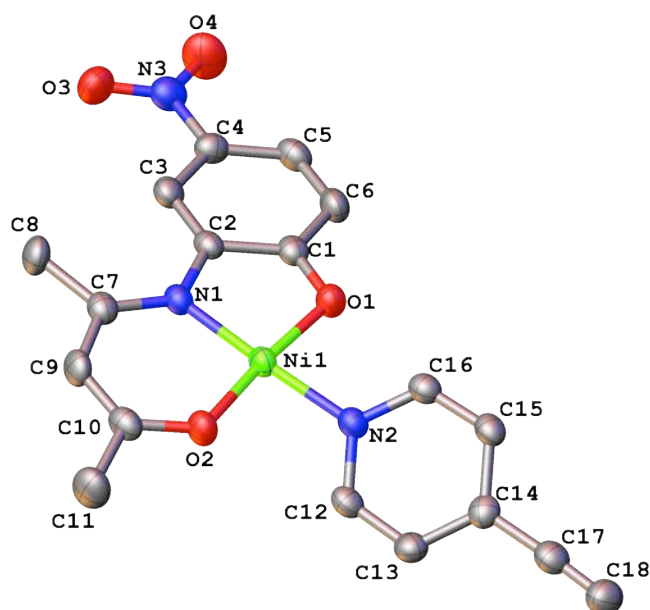
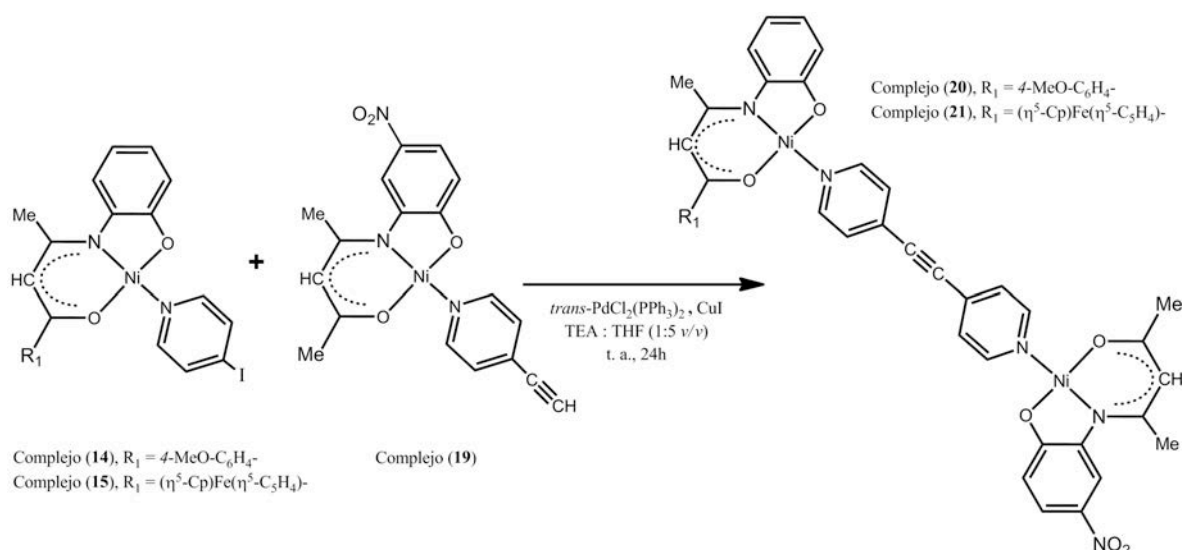


Figura 6.11. Estructura molecular del complejo (19) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas con una probabilidad del 50%. Distancias de enlace (Å): N(1)-Ni(1)= 1.879; N(2)-Ni(1)= 1.920; O(1)-Ni(1)= 1.828; O(2)-Ni(1)= 1.817; C(4)-N(3)= 1.441; N(3)-O(3)= 1.237; N(3)-O(4)= 1.230; C(14)-C(15)= 1.449, C(15)-C(16)= 1.159. Ángulos de enlace (°): N(1)-Ni(1)-N(2)= 175.73 ; O(1)-Ni(1)-O(2)= 174.92; C(4)-N(3)-O(3)= 118.80; C(4)-N(3)-O(4)= 119.87; C(14)-C(15)-C(16)= 177.07.

6.3.8 Síntesis de aductos dipolares.

El paso siguiente en la síntesis de los aductos dipolares asimétricos, fue realizar la reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira, según las condiciones que se muestran en el Esquema 6.5.



Esquema 6.5. Síntesis de aductos dipolares asimétricos (20) y (21), conteniendo fragmentos $[\{\text{ONO}\}\text{Ni}^{\text{II}}]$ electro-donantes y electro-aceptores

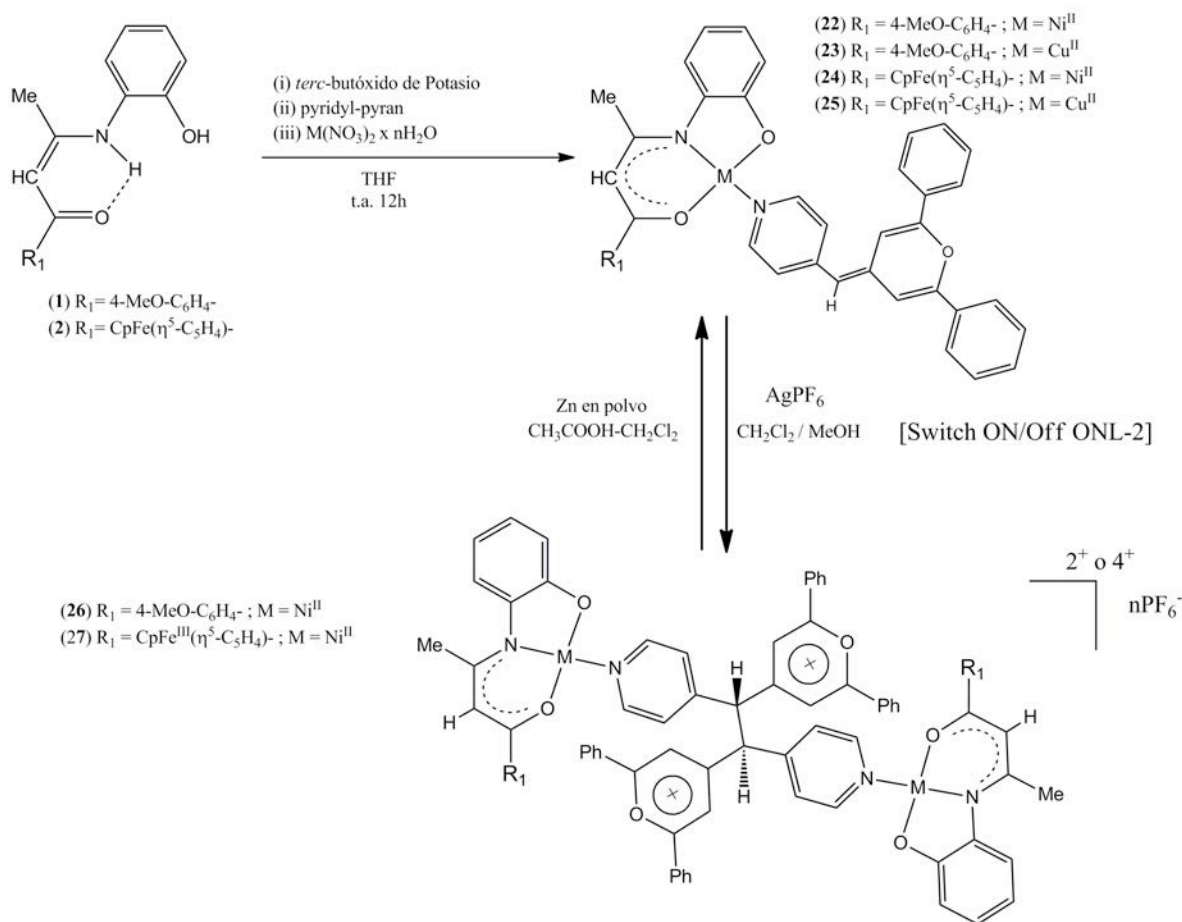
Hasta ahora, se ha logrado la preparación de dos nuevos aductos dipolares asimétricos del tipo **1** (20) y (21), cuyas caracterizaciones no se han podido realizar con certeza, debido a dificultades centradas en la purificación de dichos aductos dipolares del tipo **1** (20) y (21). Sin embargo, resultados preliminares obtenidos *vía* RMN de ^1H , muestran la presencia de señales atribuibles a los aductos dipolares (20) y (21).

La caracterización de estos nuevos aductos tipo **1**, será realizada *vía* RMN de ^1H y difracción de rayos-X de monocristal, en el caso de obtener un monocristal adecuado de estas moléculas asimétricas.

***CAPÍTULO 7. Complejos [$\{D-ONO\}M^{II}\{Py-Pyran\}$].
Switch ONL-2.***

7.1 Introducción

En los últimos años, numerosos grupos de investigación han demostrado interés en obtener complejos con respuesta ONL-2 modulable (Switch).^{14,18,26,55} La modificación de las propiedades opto-electrónicas puede ser provocada a través de un cambio en la estructura mediante un estímulo externo.^{56,121,122} En los últimos cuatro años nuestro grupo de investigación ha desarrollado la síntesis de nuevos ligandos orgánicos y organometálicos con grupos electro-donantes, funcionalizados con el grupo electro-activo: $-\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_2(\text{Ph})_2\text{O}$, *Methylenepyrans*,⁶²⁻⁶⁴ logrando iniciar la búsqueda de nuevas entidades moleculares funcionalizadas con unidades β -dicetónicas electroquímicamente dimerizables. Por otro lado, considerando el desarrollo de nuevos complejos ONO con sustituyentes electro-donantes que contienen piridinas como ligandos auxiliares (Capítulo 3), se decidió sintetizar complejos ONO que contienen la piridina funcionalizada en la forma *pyridyl-pyrans*, $\text{NC}_5\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_2(\text{Ph})_2\text{O}$,⁶² obteniéndose los complejos (22)-(25), susceptibles a sufrir un proceso de oxidación y de esta manera obtener los compuestos diméricos, respectivos (ver Esquema 7.1). Este cambio en la estructura molecular del complejo tiene un efecto dramático en la respuesta óptica no-lineal de segundo orden (ver Capítulo 8). Conforme a lo anterior, en el presente Capítulo se describe la síntesis, caracterización y respuestas redox de los complejos que contienen grupos electro-donantes bi- y mono-nucleares de Ni^{II} y Cu^{II} (22)-(25), de fórmula general: $[\{\text{D-ONO}\}\text{M}^{\text{II}}\{\text{NC}_5\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_2(\text{Ph})_2\text{O}\}]$, así como la preparación *vía* oxidación del fragmento heterocíclico de los dímeros (26) y (27) derivados de los complejos ONO (22) y (24), respectivamente.



Esquema 7.1. Síntesis de complejos neutros (22)-(25) y sus respectivos dímeros oxidados (26) y (27).

7.2 Espectroscopía FT-IR y RMN de 1H .

Los complejos asimétricos (22)-(25), fueron obtenidos mediante los protocolos sintéticos previamente descritos en el Capítulo 3. Los espectros FT-IR registrados en estado sólido para este nuevo grupo de complejos asimétricos, muestran la obvia ausencia de las bandas de estiramiento $\nu(N-H)$ y $\nu(O-H)$, debido a la coordinación de los ligandos electrodonantes ONO (1) o (2) a los centros metálicos M^{II} utilizados en cada caso. Asimismo, la presencia de bandas de fuerte intensidad en la región del espectro comprendida entre 1604-

1499 cm^{-1} , atribuidas a estiramientos de los enlaces $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y/o $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ contenidos en el esqueleto del ligando ONO y el ligando auxiliar, permiten aseverar en primera instancia la coordinación del ligando auxiliar al centro metálico en cada caso.

El estudio de los espectros RMN de ^1H de los complejo (22) y (24), muestra señales concordantes con los esqueleto de cada ligando ONO sustituido con grupos electrodonantes (ver Capítulo 3). Además, resulta importante indicar que al analizar el espectro RMN de ^1H de (22) y (24), se puede observar la presencia de todos los protones correspondientes a los ligandos (1) y (2), utilizados en cada caso, así como la presencia de dos singletes anchos en los rangos 7.02-7.05 ppm (integración 2 H c/uno) y dos dobletes en un rango de 8.41-8.43 ppm (integración 2 H c/uno), atribuidos a los grupos de protones H-21, 19 y H-18, 22, contenidos en cada complejo diamagnético (ver numeración en Figura 7.1 y 7.3). Finalmente, se pudo observar la presencia de dos señales en los rangos 5.70-5.74 y 6.44-6.46 ppm (relación de integración 2H:1H), atribuidas a los protones H-25, H-28 y H-23, respectivamente, atribuidos a los protones contenidos en los fragmentos *methylen-pyran* de cada ligando auxiliar (ver Figuras 7.1 y 7.3). Adicionalmente, la presencia de dos multipletes en rangos 7.40-7.42 ppm (integración 6H c/uno) y dos tripletes en rangos 7.73-7.76 ppm (integración 4H c/uno), atribuidos a los grupos de protones magnéticamente equivalentes (H-63, -64, -65, -73, -74 y -75) y (H-62, -65, 72 y -76), respectivamente, contenidos en cada complejo ONO de Ni^{II} , permite proponer un sistema de coordinación donde los ligandos auxiliares están ocupando el cuarto sitio de coordinación en un sistema plano-cuadrado, en ambos complejos diamagnéticos.

Por otra parte, los complejos de Cu^{II} (23) y (25) fueron caracterizados mediante la comparación de los espectros FT-IR obtenidos en estado sólido, con los respectivos espectros FT-IR de los complejos de Níquel(II) análogos (22) y (24). Adicionalmente, las composiciones de los complejos (22)-(25), fueron confirmadas mediante análisis elemental.

7.2.1. Complejos diméricos (26) y (27). Cromóforos Switch tipo 2.

Los complejos ONO (22)-(25) pueden ser utilizados como precursores de complejos diméricos iónicos mediante el uso de agentes oxidantes apropiados, que permiten oxidar el fragmento *methylene-pyran*, iniciando una reacción radicalaria que provoca la dimerización de la unidad discreta asimétrica en una entidad simétrica iónica con propiedades físico-químicas que distan con respecto a las de su precursor. Sin embargo, debido a que a lo largo de esta investigación, los complejos de Cu^{II} han presentado diferencias estructurales en función de las condiciones de reacción (ver Capítulo 5), se decidió emplear únicamente los complejos (22) y (24) en la síntesis de nuevos Cromóforos dimerizables Switch tipo 2. Las síntesis de estas entidades di- y tetra-catiónicas (26) y (27), respectivamente, fueron realizadas utilizando los protocolos descritos en el Capítulo 3, utilizando los complejos ONO con sustituyentes electro-donantes (22) y (24) como precursores (ver Esquema 7.1). Ambos dímeros iónicos fueron aislados y caracterizados mediante espectroscopia FT-IR, encontrándose las bandas características mostradas por sus complejos precursores (22) y (24). Adicionalmente, resulta importante notar la presencia de dos bandas anchas de gran intensidad a 851 y 845 cm⁻¹ y otras dos bandas de mediana intensidad a 551 y 542 cm⁻¹ en los espectros de (26) y (27), atribuidas a las vibraciones $\nu(\text{PF}_6^-)$ y $\delta(\text{P-F})$, respectivamente,⁹⁰ correspondientes a los contra-iones PF₆⁻ presentes en cada complejo dimérico.

7.3 Difracción de Rayos-X de monocristal.

El complejo (22) cristaliza en el grupo espacial centro-simétrico Monoclínico “P2₁/n”. Las tablas 7.1 y 7.2 muestran una selección de distancias y ángulos de enlace, respectivamente. La estructura molecular de (22) permite confirmar la geometría molecular plano-cuadrada, propuesta a través del análisis del espectro RMN de ¹H. Los ángulos N(1)-Ni(1)-N(2)= 176.72(9)° y O(1)-Ni(1)-O(2) = 175.13(7)°, se aproximan al valor 180° característicos de un complejo plano-cuadrado ideal. El ligando auxiliar presenta un plano

medio con un ángulo de torsión de 38.5° *versus* el plano medio del centro de coordinación $\{\text{ONONi}^{\text{II}}\text{N}\}$, lo que indica que el ligando auxiliar no es completamente planar en el estado sólido, debido a interacciones intermoleculares observadas en el empaquetamiento cristalino. Esta distorsión en la planaridad puede atribuirse a las interacciones a larga distancia entre los átomos de oxígeno contenidos entre dos moléculas vecinas. Sin embargo, el sistema presenta un alto grado de planaridad entre el sustituyente anisil y el centro de coordinación, mostrando un ángulo de 14.73° . Finalmente, las distancias Ni-N y Ni-O son análogas a las encontradas en el complejo (4), sin embargo, la distancia Ni(1)-N(2) = 1.918 \AA , es ligeramente más corta que la distancia Ni(1)-N(2) encontrada en el complejo (4), pudiendo esta diferencia ser atribuida al efecto electro-donante del fragmento *Methylene-pyran*.⁶²⁻⁶⁴

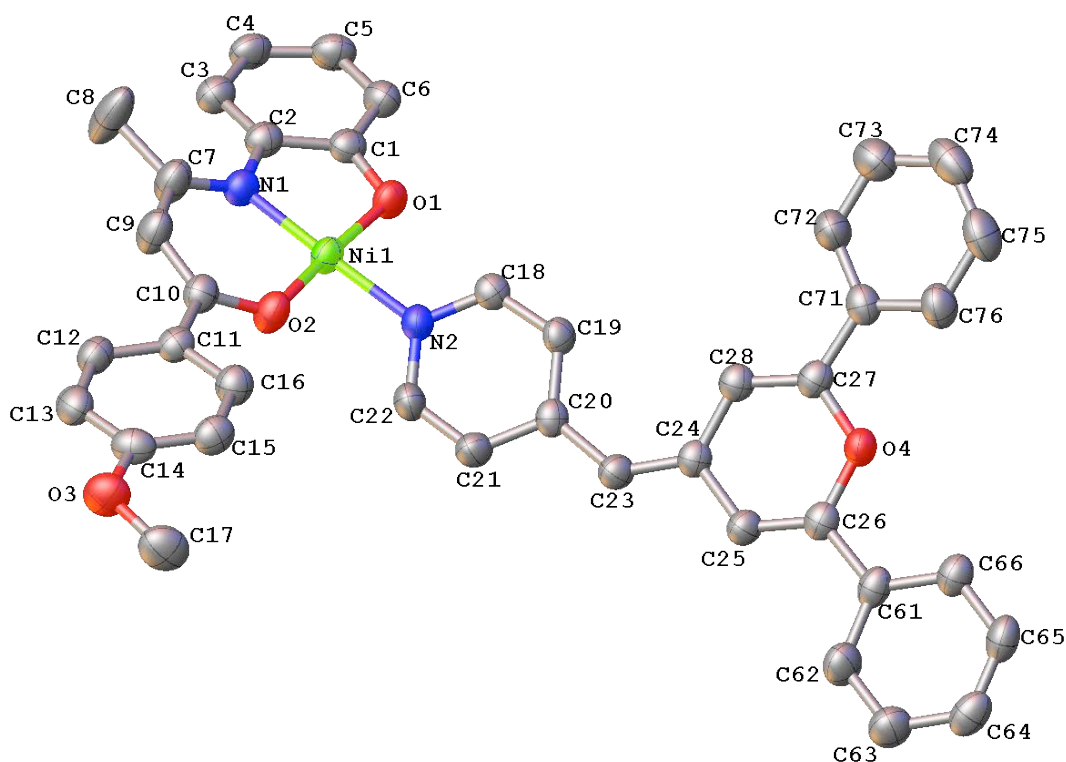


Figura 7.1. Estructura molecular del complejo (22) mostrando una numeración esquemática completa. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas a una probabilidad del 50%.

Por otra parte, el complejo ONO de Cu^{II} derivado del ligando ONO electro-donante (**1**), cristaliza en el grupo espacial no-centrosimétrico ortorrómbico, “ $P2_1 c n$ ”. Los datos cristalográficos obtenidos para el complejo (**23**), revelan que el complejo paramagnético presenta una geometría plano-cuadrada análoga a la del complejo (**22**), con ángulos de enlace diagonales N(1)-Cu(1)-N(2) = 168.5(2)° y O(1)-Cu(1)-O(2)= 170.39(18)°, muy próximos a los 180° esperados para un sistema plano-cuadrado ideal. Además, el ligando auxiliar presenta un plano medio con un ángulo de torsión de 16.92° *versus* el plano medio del centro de coordinación {ONOCu^{II}N}, lo que indica que el ligando auxiliar no se encuentra completamente planar en el estado sólido, posiblemente debido a interacciones intermoleculares observadas en el empaquetamiento cristalino. Finalmente, es posible destacar la planaridad del fragmento anisilo, con respecto al centro de Cobre(II), exhibiendo un ángulo de torsión de 10.54° (ver Figura 7.2).

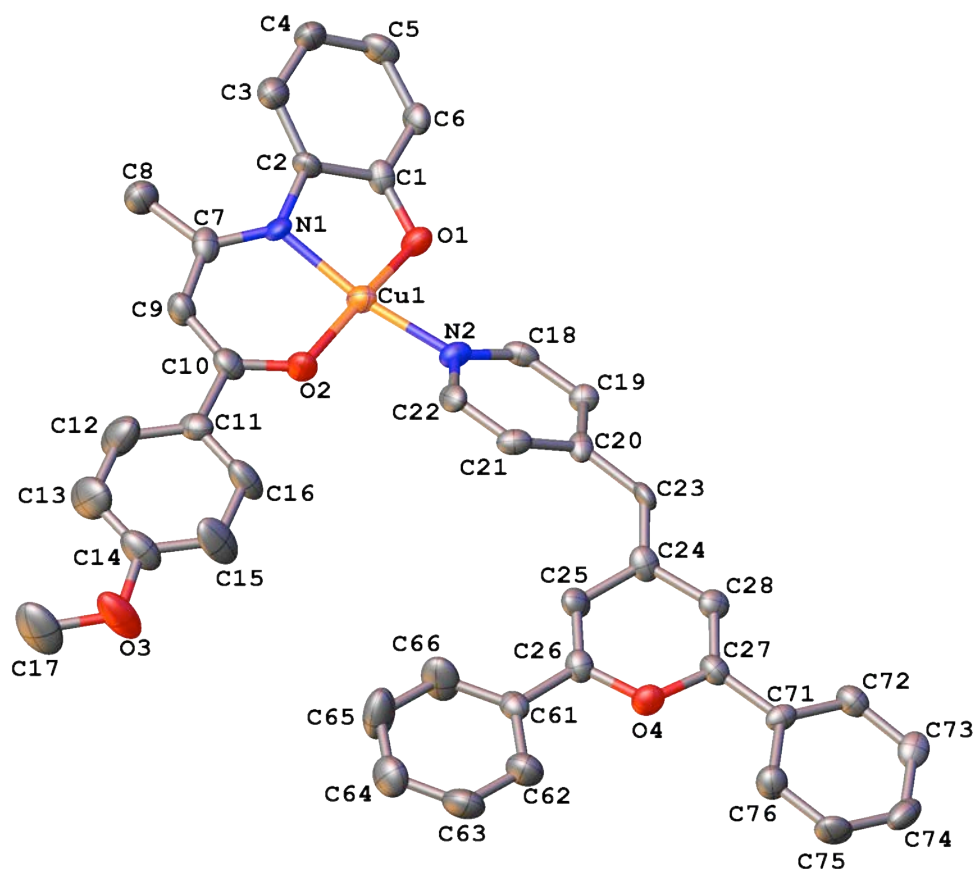


Figura 7.2. Estructura molecular del complejo (**23**) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas a una probabilidad del 50%.

El complejo (**24**) cristaliza en el grupo centro-simétrico Monoclínico “ $P 1 2_1/c 1$ ”. La estructura molecular del complejo (**24**) derivado del ligando que porta un grupo electrodonante organometálico (**2**), exhibe una geometría plano-cuadrada concordante con los resultados espectroscópicos anteriormente presentados, con ángulos N(1)-Ni(1)-N(2)= 176.30(9) y O(1)-Ni(1)-O(2)= 174.74(8), muy cercanos a los esperados para un sistema plano-cuadrado ideal. Adicionalmente, el complejo diamagnético presenta un modo de coordinación clásico para el ferrocenilo, del tipo $\eta^5\text{-Fe-}\eta^5$,¹⁰⁰ observado anteriormente para esta familia de complejos ONO. Finalmente, el sistema cristalino de (**24**), muestra un

sistema distorsionado con un ángulo diedro de 35.27° entre los planos medios del centro de coordinación y el ligando auxiliar. Sin embargo, el ligando carbocíclico sustituido en el fragmento organometálico exhibe una planaridad considerable con respecto al centro de coordinación, mostrando un ángulo diedro de 22° .

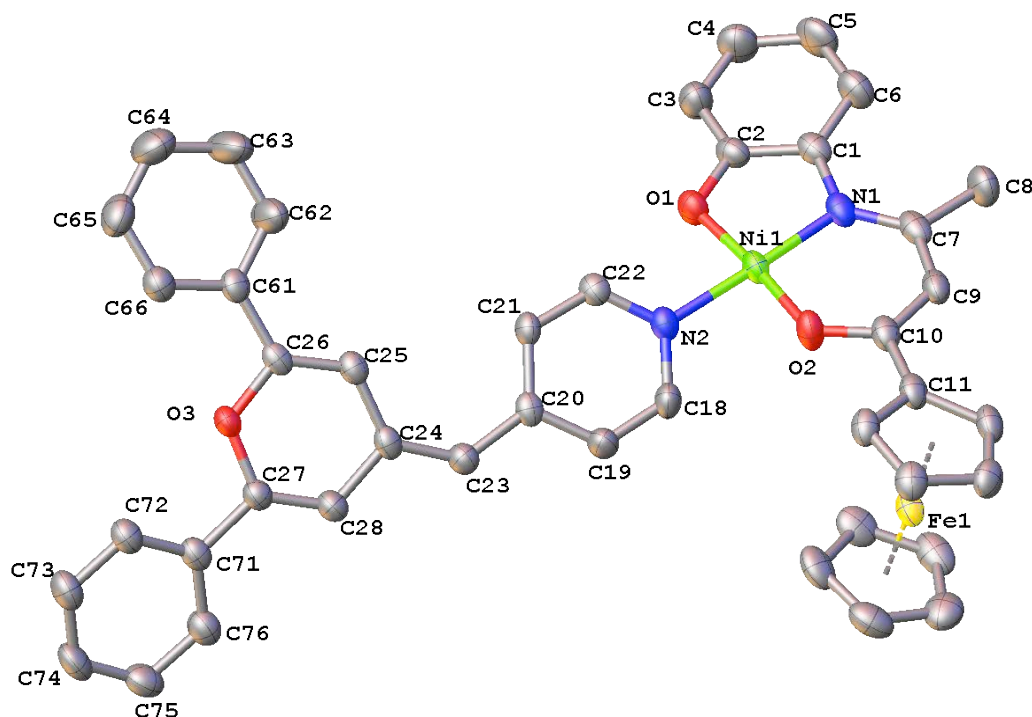


Figura 7.3. Estructura molecular del complejo (**24**) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas a una probabilidad del 50%.

Tabla 7.1. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para los complejos (22)-(25).

Distancias de enlace	(22)	(23)	(24)	(25)
C(1)-O(1)	1.328(3)	1.314(3)	1.335(3)	1.339(3)
C(2)-N(1)	1.420(3)	1.419(3)	1.430(3)	1.419(4)
N(1)-C(7)	1.333(3)	1.311(4)	1.331(3)	1.323(4)
C(7)-C(8)	1.521(4)	1.511(3)	1.511(4)	1.515(4)
C(7)-C(9)	1.409(4)	1.425(4)	1.407(4)	1.414(4)
C(9)-C(10)	1.372(3)	1.391(4)	1.377(3)	1.385(4)
C(10)-O(2)	1.307(3)	1.286(3)	1.298(3)	1.299(4)
Ni(1)-O(1)	1.831(17)		1.822(18)	
Ni(1)-O(2)	1.823(17)		1.819(18)	
Ni(1)-N(1)	1.873(2)		1.884(2)	
Ni(1)-N(2)	1.918(19)		1.927(2)	
Cu(1)-O(1)		1.909(4)		1.946(2)
Cu(1)-O(2)		1.893(4)		1.883(2)
Cu(1)-N(1)		1.945(3)		1.948(3)
Cu(1)-N(2)		1.999(4)		2.418(3)
Fe(1)-C(Cp) (<i>promedio</i>)			2.045(3)	2.047(3)
Fe(1)-C(Cp')(<i>promedio</i>)			2.044(3)	2.045(3)
C(CNT)-Fe(1)			1.652(3)	1.652(3)
C'(CNT)-Fe(1)			1.651(3)	1.650(3)
C(10)-C(11)	1.479(3)	1.999(3)		
C(14)-O(3)	1.365(3)	1.378(4)		
O(3)-C(17)	1.419(3)	1.428(3)		
N(2)-C(18)	1.342(3)	1.341(4)	1.353(3)	1.329(4)
N(2)-C(22)	1.348(3)	1.360(3)	1.345(3)	1.342(4)
C(20)-C(23)	1.446(3)	1.403(4)	1.450(3)	1.464(4)
C(23)-C(24)	1.364(3)	1.377(4)	1.365(3)	1.364(4)
C(25)-C(26)	1.344(3)	1.351(3)	1.334(3)	1.334(4)
C(27)-C(28)	1.331(3)	1.342(4)	1.344(3)	1.330(4)
O(pyrán)-C(26)	1.377(3)	1.379(3)	1.380(3)	1.378(4)
O(pyrán)-C(27)	1.384(3)	1.373(3)	1.382(3)	1.381(4)

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄, CNT = centroide

Tabla 7.2. Ángulos de enlace seleccionados (°) para (22)-(25)

Ángulo de enlace	(22)	(23)	(24)	(25)
C(2)-C(1)-O(1)	117.8(2)	119.1(9)	118.4(2)	116.8(3)
C(6)-C(1)-O(1)	122.4(3)	121.8(3)	121.3(2)	122.8(3)
C(7)-N(1)-C(2)	124.6(4)	126.1(6)	126.2(2)	126.9(3)
N(1)-C(7)-C(8)	122.2(3)	123.1(3)	123.2(2)	122.6(3)
N(1)-C(7)-C(9)	122.4(2)	122.3(9)	122.2(2)	121.3(3)
C(10)-C(9)-C(7)	126.2(3)	125.9(3)	126.4(2)	128.9(3)
C(9)-C(10)-O(2)	123.7(2)	125.1(3)	124.3(2)	125.7(3)
C(11)-C(10)-O(2)	113.9(2)	114.3(5)	113.6(2)	114.5(3)
O(1)-Ni(1)-O(2)	175.13(7)		174.74(8)	
N(1)-Ni(1)-N(2)	176.72(9)		176.30(9)	
O(1)-Ni(1)-N(1)	87.42(8)		88.01(8)	
O(2)-Ni(1)-N(1)	96.71(8)		97.19(9)	
O(1)-Ni(1)-N(2)	89.45(8)		88.54(8)	
O(2)-Ni(1)-N(2)	86.46(8)		86.28(8)	
O(1)-Cu(1)-O(2)		170.3(5)		170.63(9)
N(1)-Cu(1)-N(2)		168.5(4)		91.24(10)
O(1)-Cu(1)-N(1)		85.78(3)		83.76(9)
O(2)-Cu(1)-N(1)		94.75(3)		97.84(10)
O(1)-Cu(1)-N(2)		92.50(3)		96.52(9)
O(2)-Cu(1)-N(2)		89.23(3)		92.68(9)
CNT-Fe(1)-CNT			178.97(3)	179.63(4)
C(14)-O(3)-C(17)	117.1(2)	117.3(3)		
C(13)-C(14)-O(3)	116.0(2)	115.9(2)		
C(15)-C(14)-O(3)	124.4(2)	124.6(3)		
C(20)-C(23)-C(24)	132.35(3)	128.2(3)	131.86(3)	128.8(3)
O(pyr)-C(27)-C(71)	112.2(2)	111.8(2)	111.1(2)	111.4(3)
O(pyr)-C(26)-C(61)	111.5(2)	112.6(3)	111.0(2)	110.8(3)
CNT(pyr)-CNT(pyr)	9.69(3)		13.97(3)	32.62(3)

Abreviaturas: Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₄, CNT = centroide

Finalmente, el complejo (**25**) cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico triclínico $P\bar{1}$. El análisis de la estructura molecular del complejo paramagnético, revela que este cristaliza en una geometría de doble pirámide de base cuadrada en donde dos ligandos organometálicos se coordinan a dos centros de Cu^{II} mediante un puente *oxo*, Cu_2O_2 , análogo al exhibido por el complejo (**8**). Sin embargo, el quinto sitio de coordinación de ambos centros metálicos está ocupado por un ligando auxiliar *pyridyl-pyran*⁶² (ver Figura 7.4). Las distancias de enlace encontradas en este complejo son similares a las obtenidas para los complejos (**4**)-(7). Sin embargo, resulta importante notar la diferencia de las distancias $\text{Cu-N} = 2.418(4) \text{ \AA}$, más largas que las exhibidas por los complejos ONO en que la piridina se encuentra coordinada formando sistemas plano-cuadrados.

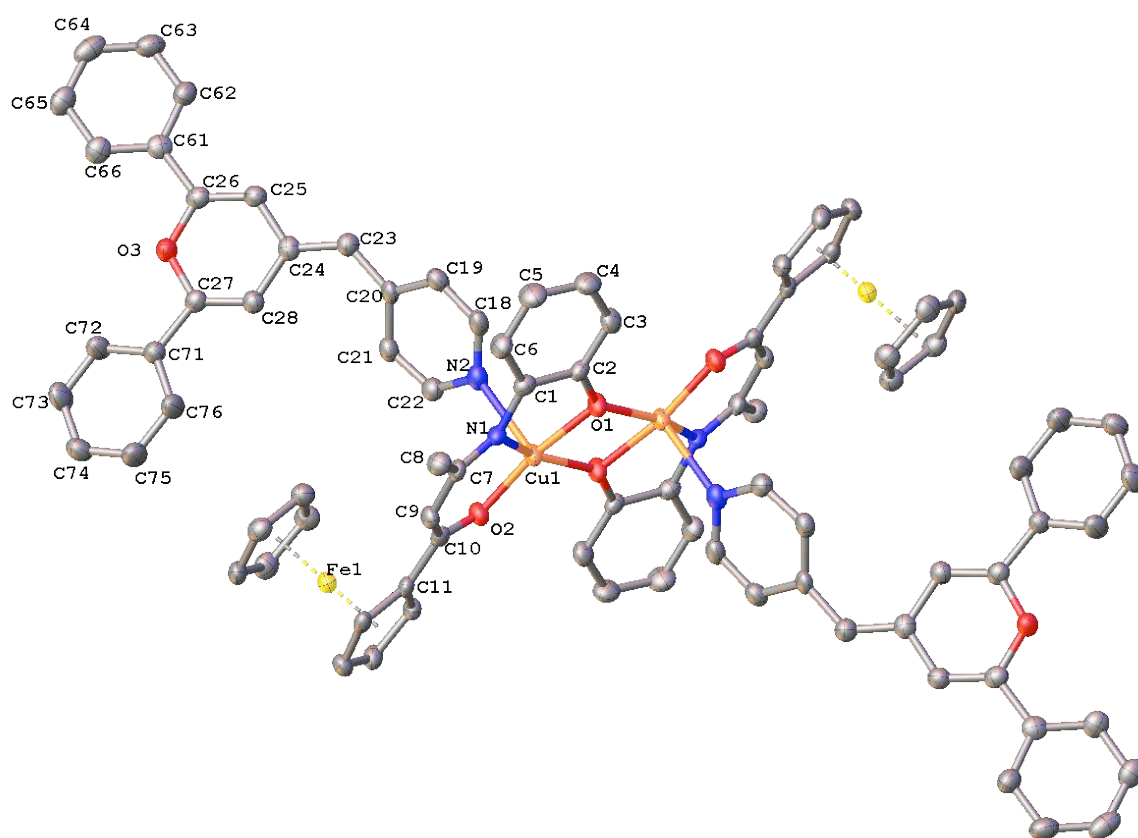


Figura 7.4. Estructura molecular del complejo (**25**) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Las elipsoides térmicas han sido dibujadas a una probabilidad del 50%.

7.4 Voltametría Cíclica

Se estudió el comportamiento electroquímico de los complejos ONO sustituidos con grupos electro-donantes (**22**)-(25), mediante Voltametría Cíclica (VC), usando soluciones preparadas en DCM que contienen $n\text{-Bu}_4^+\text{PF}_6^-$ 0.1M como electrolito soporte y cada compuesto en una concentración 1.0×10^{-3} M. Además, los barridos registrados para cada compuesto fueron realizados a velocidades que se encuentran en un rango entre 50-150 mVs^{-1} . La información concerniente a los procesos de oxidación y reducción observados en cada VC, se presentan en la Tabla 7.3 y la figura 7.5 muestra un voltamograma cíclico representativo de esta familia de compuestos.

Tabla 7.3. Información electroquímica de los compuestos (**22**)-(25)^a

Comp ^a	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$\Delta E_p(\text{mV})$
10 * ^d	0.50 ^b	-0.77 ^c	
22	0.674 ^b	-0.329 ^c	
23	0.573 ^b	-0.271 ^c	
24	0.54	0.417	123
	0.83 ^b	-0.210 ^c	
	0.911	0.712	199
25	0.520	0.45	70
	0.869 ^b (ancho)	-0.29 ^c	
	Dos procesos	0.72	

^a Registrado en CH_2Cl_2 / 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ a 0.1 V s^{-1} , a 298 K. ^bpico irreversible. ^c pico irreversible en el barrido catódico. ^d Información desde Ref ⁶².

En todos los compuestos es posible observar una onda anódica irreversible, clásicamente reportada para la oxidación del fragmento methylenepyran,⁶²⁻⁶⁴ entre 0.5 y 0.87 V (ver Tabla 7.3). Adicionalmente, todos los compuestos muestran una onda de reducción irreversible (área proporcional un electrón) al realizar el barrido catódico reverso, atribuido a la ruptura del fragmento *bispyran* formado en el barrido de oxidación.⁶²⁻⁶⁴

Para el compuesto (**24**), en la zona de potencial anódico, es posible detectar dos procesos de oxidación quasi-reversibles, a $E_{1/2} = 0.48\text{V}$ ($\Delta E_p = 123\text{mV}$) y $E_{1/2} = 0.81\text{V}$ ($\Delta E_p = 199\text{ mV}$), atribuidos a los procesos redox correspondientes a las cuplas ferrocenyl/ferrocenyl⁺ y M^{II}-fenolato/M^{II}-radical fenóxilo (ver Capítulo 5, VC), respectivamente (ver figura 7.5). Por otra parte, el complejo ONO (**25**), exhibe un proceso de oxidación con un $E_{1/2} = 0.49\text{V}$ ($\Delta E_p = 70\text{mV}$), atribuido a la cupla ferrocenyl/ferrocenyl^{33,62,63,92,105,106} y un segundo proceso de oxidación de gran área superficial a una velocidad de barrido de 100mVs^{-1} , enmascarando el proceso redox de la cupla M^{II}-fenolato/M^{II}-radical fenóxilo, que solo puede visualizarse en el proceso inverso a 0.72V . Sin embargo, a una velocidad de barrido de 25 mVs^{-1} es posible distinguir dos procesos de oxidación análogos a los de (**24**).

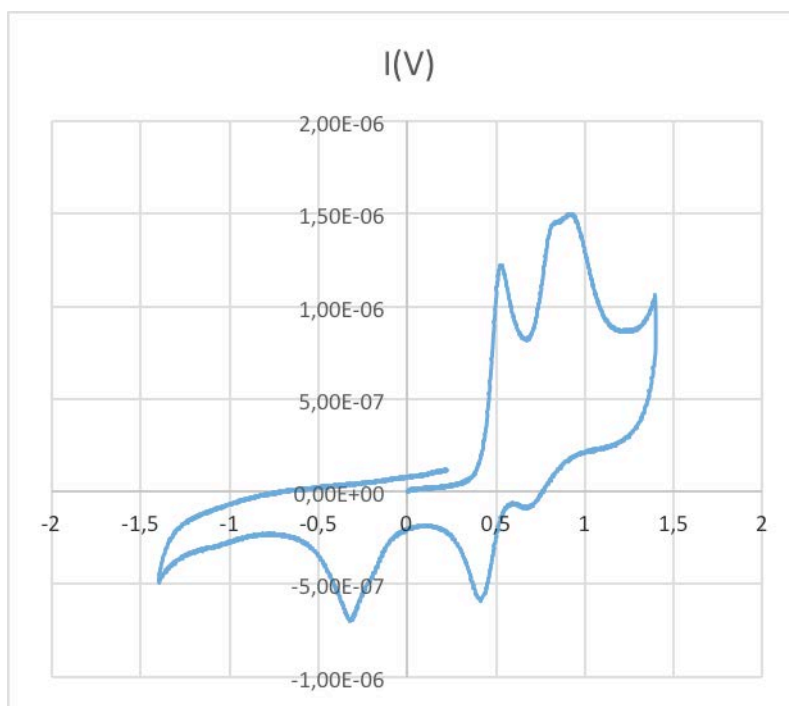


Figura 7.5. Voltamograma cíclico del compuesto (**24**) a 298K, utilizando una electrodo de trabajo de disco de Pt, en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1\text{ M } [n\text{-Bu}_4\text{N}]^+[\text{PF}_6]^-$.

CAPÍTULO 8. Propiedades Ópticas no-lineales de segundo orden (ONL-2).

8.1. Propiedades ópticas no-lineales de segundo orden

8.1.1. Respuesta ONL-2 directa

La respuesta óptica no lineal cuadrática de los compuestos derivados de bases de Schiff (**1**), (**2**) y (**4**)-(7) han sido determinadas utilizando la técnica HLS, con una longitud de onda incidente de 1.91 μm (ver Capítulo 3). Las medidas fueron realizadas sobre disoluciones de todos los compuestos en diclorometano a una concentración 10^{-2} M. Los valores de $\beta_{1.91}$ obtenidos para la primera hiperpolarizabilidad multipolar están dados en la Tabla 8.1, así como el valor de $\beta_{(0)}$ libres de dispersión intrínseca de los compuestos (**1**), (**2**) y (**4**)-(7), calculados utilizando el modelos de los dos estados,¹²³ previamente aplicado en sistemas bases de Schiff que enlazan los grupos ferrocenilo y anillos aromáticos,^{124,125} que puede ser empleados en complejos que presenten transiciones electrónicas del tipo MLCT lejos de la frecuencia del segundo armonico.¹²⁶

Tabla 8.1 Valores de hiperpolarizabilidad (β) determinados utilizando una longitud de onda incidente, λ_{inc} 1.91 μm para los compuestos (**1**), (**2**) y (**4**)-(7).

Comp	λ_{max} (nm) ^a	$\beta_{1.91}$ (10^{-30} esu) ^b	$\beta_{(0)}$ (10^{-30} esu) ^c
1	365	149	122
2	339	132	111
4	407	347	270
5	408	287	224
6	413	167	129
7	411	168	129

^aAbsorción óptica máxima. ^bSolución 10^{-2} M en DCM (Los valores son típicamente desviados en $\pm 15\%$). ^cValores extrapolados a frecuencia cero.

Los valores de $\beta_{1.91}$ determinados para los ligandos (**1**) y (**2**) son casi idénticos entre sí, confirmando la similar capacidad electro-donante de los sustituyentes anisil y ferrocenil.¹²⁷ Sin embargo, la doble desprotonación del ligando ONO y la consecutiva

coordinación de este a un centro M^{II} , obteniendo los complejos $[{D-ONO}M^{II}\{py\}]$, causa una diferencia dramática en la respuesta ONL-2. Los grandes valores de hiperpolarizabilidad (β) de 347 y 287×10^{-30} esu exhibidos por el complejo (4) y (5), respectivamente, pueden ser explicados mediante la participación constructiva del sustituyente anisil (*quasi*-planar respecto al centro de coordinación) en la extensión de un sistema π -conjugado. La debilidad en la respuesta ONL-2 de (5) con respecto a (4), puede ser atribuida al efecto *push-pull* que ejerce el ligando auxiliar sobre el centro metálico Cu^{II} , al estar sustituido con un grupo fuertemente dador de electrones (4-*terc*-Butil), lo que debilita el momento dipolar del complejo paramagnético (5), consistente con una distancia larga M-N (ver Tabla 5.1). En contraste, los valores de $\beta_{1,91}$ idénticos observados para los complejos (6) y (7) (ver Tabla 8.1) son aproximadamente dos veces más pequeños que los determinados para las contrapartes derivadas del ligando anisílico (4) y (5). Esta diferencia de valores de hiperpolarizabilidad resulta sorprendente, ya que el complejamiento de (3) y (4) con Ni^{II} y Cu^{II} , tiene como consecuencia un constreñimiento en la estructura del esqueleto, resultando en estructuras plano-cuadradas, que deberían traducirse en un incremento en la respuesta ONL-2 *v/s* el ligando ONO libre. De hecho, los valores obtenidos $\beta_{1,91}$ para (6) y (7) son ligeramente más grandes que el obtenidos para el ligando (2). Tal baja respuesta ONL-2 puede deberse a un efecto estérico, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante experimentos RMN (ver Capítulo 5), en donde se observa un giro sustancial del fragmento ferrocenil, que puede presentar una barrera en el proceso de transferencia de carga intramolecular.^{128,129} Finalmente, podemos también notar que la naturaleza de la distribución electrónica de los complejos plano-cuadrados en función de los centros metálicos (Ni^{II} *close shell* *v/s* Cu^{II} *open shell*) no juega rol alguno en las propiedades ONL-2 exhibidas por estos complejos.

Adicionalmente, el complejo mononuclear (4) que presenta el mayor valor de $\beta_{1,91}$ de la serie de compuestos presentados en la tabla 8.1, cristaliza en el grupo espacial no centrosimétrico $P2_12_12_1$ (ver Tabla A.3), lo que permite medir el valor de hiperpolarizabilidad en estado sólido empleando el *test* del polvo de Kurtz-Perry⁷⁴ para

generar el segundo armónico (SHG), obtenido un valor de $\chi_{(4)} \sim 0.89\chi_{\text{KDP}}$, donde KDP = *potassium dihydrogen phosphate*, es utilizado como referencia.²⁴

8.1.2. Respuesta ONL-2 modulada

La respuesta ONL-2 de los compuestos (22)-(25), muestra valores de hiperpolarizabilidad (β), ostensiblemente mayores a las de los complejos (4)-(7) análogos (ver Tabla 8.2). La diferencia en estas respuestas opto-electrónicas, puede ser atribuidas en una primera medida a la gran deslocalización electrónica que presenta el fragmento *pyridyl-pyran*,⁶² que podría incrementar el momento dipolar del complejo asimétrico resultante, permitiendo obtener valores de ONL-2 mayores a los encontrados para las contrapartes piridínicas anteriormente presentadas.

Tabla 8.2 Valores de hiperpolarizabilidad (β) determinados utilizando una longitud de onda incidente, λ_{inc} 1.91 μm para los compuestos (22)-(27).

Comp	$\beta_{1.91} (10^{-30} \text{ esu})^a$
22	534
23	275
24	326
25	337
26	854
27	165

^aSolución 10^{-2} M en DCM (Los valores son típicamente desviados en $\pm 15\%$).

Por otra parte, es posible obtener dos respuestas ONL-2 moduladas en función del complejo ONO electro-donante utilizado (22) o (24). Si se utiliza el complejo mononuclear (22), que posee un valor de $\beta_{1.91} = 534 \times 10^{-30} \text{ esu}$, el dímero di-catiónico correspondiente presenta un valor de $\beta_{1.91} = 854 \times 10^{-30}$. Este valor es prácticamente el doble del complejo precursor. Este valor puede ser atribuido a la formación de un dímero en donde el fragmento *methylenepyran*⁶²⁻⁶⁴ se encuentra cargado positivamente, lo que

aumenta el carácter aceptor del fragmento piridínico, obteniendo dos componentes vectoriales sumativas en la molécula resultante que permite duplicar la respuesta ONL-2 (ver Esquema 7.1), según el efecto sinérgico reportado en la literatura para dos unidades independientes conectadas en un aducto (**26**), $\sqrt{n} \times \beta(22)$, donde n= número de unidades conectadas.²

Finalmente, el efecto Switch obtenido para el complejo (**24**), permite obtener una respuesta ONL-2 del dímero tetra-catiónico resultante (**27**) más baja en comparación al complejo precursor. El cambio de 326 a 165×10^{-30} esu, puede ser fácilmente explicado mediante la doble oxidación de los fragmentos ferrocenílicos contenidos en cada mitad del dímero resultante, que reduce dramáticamente la capacidad electro-donante del fragmento organometálico, y como consecuencia del momento dipolar del dímero resultante.

CAPÍTULO 9. Conclusiones y Perspectivas.

Conclusión

En la presente investigación se ha sintetizado sistemáticamente una nueva gama de complejos simétricos y asimétricos de Ni^{II} , Cu^{II} y Co^{III} , derivados de ligandos base de Schiff tridentados electro-donantes y electro-aceptores, los que han sido caracterizados mediante las técnicas FT-IR, RMN multidimensional, microanálisis y estudiados mediante voltametría cíclica, espectroscopía UV-vis, difracción de rayos-X de monocristal y cálculos computacionales de nivel *ab initio*, DFT y TD-DFT. Además, estos complejos de metales de transición han sido utilizados en la construcción de nuevos cromóforos dipolares del tipo **1**, denominados Aductos que presentan una respuesta ONL-2 directa y cromóforos Switch del tipo **2**, que presentan una respuesta ONL-2 modulable. La respuesta ONL-2 de una selección de los compuestos obtenidos en esta investigación, fue determinada mediante la técnica HLS. Estos valores de hiperpolarizabilidad β , son mayores a los reportados actualmente en la literatura para complejos base de Schiff tridentados y tetradentados que portan sustituyentes de carácter electrónico similar.^{7,11,14–16,22,25,27,34,56} Además, el estudio computacional realizado en esta tesis doctoral contribuye a la racionalización de las propiedades electroquímicas y espectroscópicas de esta nueva familia de compuestos de coordinación, lo que permite plantear modificaciones a estos sistemas para continuar optimizando sus propiedades ONL-2.

Adicionalmente, las hipótesis planteadas en este trabajo han sido corroboradas a través de la construcción de nuevos bloques moleculares que pueden ser eventualmente ensamblados para construir nuevos Aductos dipolares tipo **1**. Además, la obtención y estudio optoelectrónico de los cromóforos tipo **2** que presentan una respuesta ONL-2 modulable, confirman nuestra hipótesis donde se indica que el uso de un ligando auxiliar electro-dimerizable permitiría obtener sistemas modulables frente a un estímulo externo.

Finalmente, resulta importante agregar que los métodos de síntesis de los complejos desarrollados a lo largo de esta investigación, son originales y permiten obtener mayores rendimientos que las metodologías sintéticas reportadas en la literatura hasta la fecha.

Perspectivas

El desarrollo de este nuevo tipo de cromóforos (tipo **1** y **2**, Figura R1), nos ha permitido contar con nuevas posibilidades de construcción de compuestos de coordinación con potenciales respuestas ONL-2. A continuación se nombran algunas de las posibilidades que permitirían contribuir al incremento y modulación de la respuesta ONL-2 de este tipo de entidades moleculares:

1.- Conectar *vía* acoplamiento cruzado Sonogashira los complejos que portan grupos electro-donantes (**14**) y (**15**) con complejos ONO sustituidos con grupos electro-aceptores orgánicos y organometálicos de mayor carácter aceptor que los utilizados en esta investigación. Además, regular la distancia entre los grupos dadores y aceptores a través de la construcción de diferentes *spacers*, permitiría modular la respuesta ONL-2 directa.

2.- Por otra parte, la inserción de los cromóforos obtenidos en redes cristalinas complejas a través de la coordinación de *spacers* en la quinta y sexta posición de los centros Ni^{II} y Cu^{II} , podría incrementar la respuesta ONL-2 a través de formación de polímeros de coordinación con una estructura zig-zag, similar a la reportada en esta investigación para el complejo (**11**).

3.- Finalmente, las propiedades de los cromóforos Switch obtenidos podrían ser incrementadas al utilizar centros metálicos de capa abierta (*open shell*), así como el empleo de sustituyentes electro-donantes de mayor capacidad que el 4-MeO-Ph, como por ejemplo: $(\text{Et})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$

Referencias Bibliográficas

- (1) Zyss, J.; Kelley, P.; Liao, P. F. *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*; Zyss, J., Ed.; 1º ed.; VVILEY-VCH Verlag GmbH: California, 1994.
- (2) Zyss, J.; Ledoux, I. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 77–105.
- (3) Denning, R. G. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 365–378.
- (4) Lindsay, G. A. In *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*; Lindsay, G. A.; Singer, K. D., Eds.; Washington, DC, 1995; pp. 1–19.
- (5) Khoo, I. C.; Simoni, F.; Umeton, C. *Novel Optical Materials and Applications*; Wiley-Interscience, Ed.; 1º ed.; New York, 1996.
- (6) R. Dalton, L.; H. Steier, W.; H. Robinson, B.; Zhang, C.; Ren, A.; Garner, S.; Chen, A.; Londergan, T.; Irwin, L.; Carlson, B.; Fifield, L.; Phelan, G.; Kincaid, C.; Amend, J.; Jen, A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1905–1920.
- (7) Lacroix, P. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 339–348.
- (8) Rinkevicius, Z.; Li, X.; Sandberg, J. A. R.; Ågren, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8981–8989.
- (9) Huang, G.-S.; Liang, Y.-M.; Wu, X.-L.; Liu, W.-M.; Ma, Y.-X. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 706–710.
- (10) Ledoux, I.; Zyss, J. *Comptes Rendus Phys.* **2002**, *3*, 407–427.
- (11) Di Bella, S. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 355–366.
- (12) Green, K. A.; Cifuentes, M. P.; Samoc, M.; Humphrey, M. G. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2025–2038.
- (13) Aubert, V.; Ordronneau, L.; Escadeillas, M.; Williams, J. A. G.; Boucekkine, A.; Coulaud, E.; Dragonetti, C.; Righetto, S.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Singh, A.; Zyss, J.; Ledoux-Rak, I.; Le Bozec, H.; Guerchais, V. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5027–5038.
- (14) Costes, J. P.; Lamère, J. F.; Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Dahan, F.; Nakatani, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1973–1982.

- (15) Rigamonti, L.; Demartin, F.; Forni, A.; Righetto, S.; Pasini, A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10976–10989.
- (16) Di Bella, S.; Fragalà, I.; Ledoux, I.; Zyss, J. *Chem. – A Eur. J.* **2001**, *7*, 3738–3743.
- (17) Ledoux, I.; Zyss, J. *Chem. Phys.* **1982**, *73*, 203–213.
- (18) Boixel, J.; Guerchais, V.; Le Bozec, H.; Jacquemin, D.; Amar, A.; Boucekkine, A.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Marinotto, D.; Roberto, D.; Righetto, S.; De Angelis, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5367–5375.
- (19) Colombo, A.; Nisic, F.; Dragonetti, C.; Marinotto, D.; Oliveri, I. Pietro; Righetto, S.; Lobello, M. G.; De Angelis, F. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7986–7989.
- (20) Guggenheim, E. A. *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 714–720.
- (21) Kulasekera, E.; Petrie, S.; Stranger, R.; Humphrey, M. G. *Organometallics* **2014**, *33*, 2434–2447.
- (22) Di Bella, S.; Dragonetti, C.; Pizzotti, M.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R. In *Molecular Organometallic Materials for Optics SE - 1*; Bozec, H.; Guerchais, V., Eds.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer Berlin Heidelberg, 2010; Vol. 28, pp. 1–55.
- (23) Zyss, J.; Van, T. C.; Dhenaut, C.; Ledoux, I. *Chem. Phys.* **1993**, *177*, 281–296.
- (24) Zyss, J.; Ledoux-Rak, I.; Weiss, H.-C.; Bläser, D.; Boese, R.; Thallapally, P. K.; Thalladi, V. R.; Desiraju, G. R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3063–3073.
- (25) Trujillo, A.; Fuentealba, M.; Carrillo, D.; Manzur, C.; Ledoux-Rak, I.; Hamon, J.-R.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2750–2764.
- (26) Di Bella, S.; Oliveri, I. Pietro; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Righetto, S.; Roberto, D. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 7013–7016.
- (27) Di Bella, S.; Fragalà, I.; Ledoux, I.; Diaz-Garcia, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9550–9557.
- (28) Gradinaru, J.; Forni, A.; Druta, V.; Tessore, F.; Zecchin, S.; Quici, S.; Garbalau, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 884–895.
- (29) Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410–421.
- (30) Fuentealba, M.; Hamon, J.-R.; Carrillo, D.; Manzur, C. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1815–1825.

- (31) Rigamonti, L.; Cinti, A.; Forni, A.; Pasini, A.; Piovesana, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3633–3647.
- (32) Trujillo, A.; Sinbandhit, S.; Toupet, L.; Carrillo, D.; Manzur, C.; Hamon, J.-R. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2008**, *18*, 81–99.
- (33) Novoa, N.; Soto, J.; Henríquez, R.; Manzur, C.; Carrillo, D.; Hamon, J.-R. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2013**, *23*, 1247–1254.
- (34) Celedón, S.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Singh, A.; Ledoux-Rak, I.; Hamon, J.-R.; Carrillo, D.; Manzur, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4984–4993.
- (35) Zulauf, A.; Mellah, M.; Hong, X.; Schulz, E. *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 6911–6935.
- (36) Vigato, P. A.; Tamburini, S.; Bertolo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1311–1492.
- (37) Khuhawar, M. Y.; Mughal, M. A.; Channar, A. H. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 805–809.
- (38) Bharara, M. S.; Strawbridge, K.; Vilsek, J. Z.; Bray, T. H.; Gorden, A. E. V. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8309–8315.
- (39) Astruc, D.; Chardac, F. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991–3024.
- (40) Salassa, G.; Castilla, A. M.; Kleij, A. W. *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 5236–5243.
- (41) Barlow, S.; Hare, D. O. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637–669.
- (42) Cho, J.-Y.; Domercq, B.; Barlow, S.; Suponitsky, K. Y.; Li, J.; Timofeeva, T. V.; Jones, S. C.; Hayden, L. E.; Kimyonok, A.; South, C. R.; Weck, M.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *Organometallics* **2007**, *26*, 4816–4829.
- (43) Malaun, M.; Reeves, Z. R.; Paul, R. L.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. a.; Ward, M. D.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A. *Chem. Commun.* **2001**, *377*, 49–50.
- (44) Babgi, B. a.; Al-Hindawi, A.; Moxey, G. J.; Abdul Razak, F. I.; Cifuentes, M. P.; Kulasekera, E.; Stranger, R.; Teshome, A.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Humphrey, M. G. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 108–115.
- (45) Tidwell, T. T. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 1016–1020.
- (46) Fuentealba, M.; Trujillo, A.; Hamon, J.-R.; Carrillo, D.; Manzur, C. *J. Mol. Struct.* **2008**, *881*, 76–82.
- (47) Celedon, S.; Fuentealba, M.; Roisnel, T.; Hamon, J.; Carrillo, D.; Manzur, C. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *390*, 184–189.

- (48) Costes, J.-P. *Transit. Met. Chem.* **1985**, *10*, 185–187.
- (49) Hu, P.; Zhang, L.; Zhu, X.; Liu, X.; Ji, L.; Chen, Y. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2459–2462.
- (50) Shi, Y.-C.; Yang, H.-M.; Song, H.-B.; Yan, C.-G.; Hu, X.-Y. *Polyhedron* **2004**, *23*, 567–573.
- (51) Shi, Y.-C.; Sui, C.-X.; Song, H.-B.; Jian, P.-M. *J. Coord. Chem.* **2005**, *58*, 363–371.
- (52) Shi, Y.-C.; Cheng, H.-J.; Zhang, S.-H. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3331–3336.
- (53) Bagherzadeh, M.; Amini, M.; Parastar, H.; Jalali-Heravi, M.; Ellern, A.; Woo, L. K. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *20*, 86–89.
- (54) Chen, Q.; Huang, J.; Yu, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 444–448.
- (55) Borbone, F.; Caruso, U.; Centore, R.; De Maria, A.; Fort, A.; Fusco, M.; Panunzi, B.; Roviello, A.; Tuzi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2467–2476.
- (56) Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Real, J.-A.; Rodriguez, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 615–627.
- (57) Teo, P.; Hor, T. S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 273–289.
- (58) Leong, W. L.; Vittal, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 688–764.
- (59) Karmakar, R.; Choudhury, C.; Mitra, S.; Dahlenburg, L. *Struct. Chem.* **2005**, *16*, 611–616.
- (60) Cheng, H.-J.; Wu, B.; Zhu, L.-W.; Ni, C.-Y.; Dai, M.; Li, H.-X.; Ren, Z.-G.; Lang, J.-P. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *31*, 13–17.
- (61) Evans, O. R.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511–522.
- (62) Ba, F.; Robin-Le Guen, F.; Cabon, N.; Le Poul, P.; Golhen, S.; Le Poul, N.; Caro, B. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 235–243.
- (63) Novoa, N.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Hamon, J.-R.; Carrillo, D.; Manzur, C.; Robin-Le Guen, F.; Cabon, N. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *762*, 19–28.
- (64) Ba, F.; Cabon, N.; Le Poul, P.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Le Poul, N.; Golhen, S.; Caro, B.; Robin-Le Guen, F. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2066–2081.
- (65) Popic, V. V.; Korneev, S. M.; Nikolaev, V. A.; Korobitsyna, I. K. *Synthesis (Stuttg.)* **1991**, 195–198.

- (66) Bruker Analytical X-Ray Systems. SAINT-PLUS, 1999.
- (67) Sheldrick, G. M. SADABS, 1999, Bruker Analytical X – Ray Systems Inc.
- (68) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115–119.
- (69) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- (70) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849–854.
- (71) Van Der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194–201.
- (72) Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7–13.
- (73) Dolomanov, O. V; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- (74) Kurtz, S. K.; Perry, T. T. *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798–3813.
- (75) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41–51.
- (76) SCM, Theoretical Chemistry, V. U. ADF2012, 2012, <http://www.scm.com>.
- (77) Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931–967.
- (78) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671–6687.
- (79) Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1142–1156.
- (80) Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Comput. Phys. Commun.* **1999**, 118, 119–138.
- (81) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623–11627.
- (82) Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224–2235.
- (83) Klamt, A.; Jonas, V. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9972–9981.
- (84) Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.

- (85) Gorelsky, S. I. Swizard program, <http://www.sg-chem.net>.
- (86) Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J. Comput. Mol. Des.* **2000**, *14*, 123–134.
- (87) Kubota, M.; Ohba, S.; Saito, Y. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1727–1729.
- (88) Basu, S.; Gupta, G.; Das, B.; Rao, K. M. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2098–2104.
- (89) Novoa, N.; Justaud, F.; Hamon, P.; Roisnel, T.; Cador, O.; Le Guennic, B.; Manzur, C.; Carrillo, D.; Hamon, J.-R. *Polyhedron* **2015**, *86*, 81–88.
- (90) Gordon, A. J.; Ford, R. A. *The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques, and references*; Wiley-interscience publication; Wiley, 1972.
- (91) Zhang, Q. L.; Zhu, B. X. *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 2340–2346.
- (92) Novoa, N.; Dorcet, V.; Sinbandhit, S.; Manzur, C.; Carrillo, D.; Hamon, J.-R. *J. Coord. Chem.* **2014**, *64*, 4101–4113.
- (93) Trujillo, A.; Fuentealba, M.; Carrillo, D.; Manzur, C.; Hamon, J.-R. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1435–1440.
- (94) Trujillo, A.; Justaud, F.; Toupet, L.; Cador, O.; Carrillo, D.; Manzur, C.; Hamon, J.-R. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2027–2036.
- (95) Mukherjee, A.; Saha, M. K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2177–2182.
- (96) Borisova, N. E.; Kostin, A.; Magdesieva, T. V.; Reshetova, M. D.; Nikitin, O.; Paredes-Garcia, V.; Garland, M. T.; Hermosilla-Ibanez, P.; Canon-Mancisidor, W.; Rodionov, A.; Venegas-Yazigi, D.; Spodine, E. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 709–716.
- (97) Vafazadeh, R.; Esteghamat-Panah, R.; Willis, A. C.; Hill, A. F. *Polyhedron* **2012**, *48*, 51–57.
- (98) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. { } Dalt. Trans.* **1984**, 1349–1356.
- (99) Biswas, A.; Das, L. K.; Drew, M. G. B.; Aromí, G.; Gamez, P.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7993–8001.
- (100) Dunitz, J. D.; Orgel, L. E.; Rich, A. *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 373–375.

- (101) Hammerich, O.; Lund, H. *Organic Electrochemistry, Fourth Edition*; Taylor & Francis, 2000.
- (102) Batterjee, S. M.; Marzouk, M. I.; Aazab, M. E.; El-Hashash, M. A. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 291–297.
- (103) Das, K.; Datta, A.; Roy, S.; Clegg, J. K.; Garribba, E.; Sinha, C.; Kara, H. *Polyhedron* **2014**, *78*, 62–71.
- (104) Pattanayak, P.; Pratihari, J. L.; Patra, D.; Lin, C.-H.; Paul, S.; Chakraborty, K. *Polyhedron* **2013**, *51*, 275–282.
- (105) Ahumada, G.; Soto, J. P.; Carrillo, D.; Manzur, C.; Roisnel, T.; Hamon, J.-R. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *770*, 14–20.
- (106) Ahumada, G.; Roisnel, T.; Sinbandhit, S.; Manzur, C.; Carrillo, D.; Hamon, J.-R. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *737*, 1–6.
- (107) De Bellefeuille, D.; Askari, M. S.; Lassalle-Kaiser, B.; Journaux, Y.; Aukauloo, A.; Orio, M.; Thomas, F.; Ottenwaelder, X. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12796–12804.
- (108) Thomas, F.; Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, O. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363*, 3122–3130.
- (109) Thomas, F.; Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, O. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363*, 3122–3130.
- (110) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH, Ed.; Weinheim, 1993.
- (111) Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **1952**, *214*, 451–465.
- (112) Saha, S.; Sasmal, A.; Roy Choudhury, C.; Gómez-García, C. J.; Garribba, E.; Mitra, S. *Polyhedron* **2014**, *69*, 262–269.
- (113) Koval, I. A.; Sgobba, M.; Huisman, M.; Lüken, M.; Saint-Aman, E.; Gamez, P.; Krebs, B.; Reedijk, J. *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 4071–4078.
- (114) Pradeep, C. P.; Das, S. K. *Polyhedron* **2009**, *28*, 630–636.
- (115) Thakurta, S.; Roy, P.; Rosair, G.; Gómez-García, C. J.; Garribba, E.; Mitra, S. *Polyhedron* **2009**, *28*, 695–702.
- (116) García-Raso, Á.; Fiol, J. J.; Adrover, B.; Tauler, P.; Pons, A.; Mata, I.; Espinosa, E.; Molins, E. *Polyhedron* **2003**, *22*, 3255–3264.

- (117) Patel, R. N.; Rawat, S. P.; Choudhary, M.; Sondhiya, V. P.; Patel, D. K.; Shukla, K. K.; Patel, D. K.; Singh, Y.; Pandey, R. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, 392, 283–291.
- (118) Sarkar, B.; Drew, M. G. B.; Estrader, M.; Diaz, C.; Ghosh, A. *Polyhedron* **2008**, 27, 2625–2633.
- (119) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874–922.
- (120) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46–49.
- (121) Malaun, M.; Reeves, Z. R.; Paul, R. L.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A. *Chem. Commun.* **2001**, 49–50.
- (122) Amendola, V.; Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Mangano, C.; Pallavicini, P.; Parodi, L.; Poggi, A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 649–669.
- (123) Oudar, J. L. *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446–457.
- (124) Krishnan, A.; Pal, S. K.; Nandakumar, P.; Samuelson, A. G.; Das, P. K. *Chem. Phys.* **2001**, 265, 313–322.
- (125) Pal, S. K.; Krishnan, A.; Das, P. K.; Samuelson, A. G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 248–259.
- (126) Otomo, A.; Stegeman, G. I.; Flipse, M. C.; Diemeer, M. B. J.; Horsthuis, W. H. G.; Möhlmann, G. R. *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, 15, 759–772.
- (127) Bhattacharya, M.; Das, P. K.; Samuelson, A. G. In *vol. 2*; Nalwa, H. S., Ed.; American Scientific Pub: California, 2007; Vol. 2, pp. 109–147.
- (128) Kulhánek, J.; Bureš, F.; Opršal, J.; Kuznik, W.; Mikysek, T.; Růžička, A. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 422–431.
- (129) Kulhánek, J.; Bureš, F.; Kuznik, W.; Kityk, I. V.; Mikysek, T.; Růžička, A. *Chem. – An Asian J.* **2013**, 8, 465–475.

Tablas: Información Cristalográfica

Tabla A. 1. Ligando (I)

	(Polimorfo 1)	(Polimorfo 2)
Fórmula Empírica	C ₁₇ H ₁₇ N O ₃	C ₁₇ H ₁₇ N O ₃
Masa Molar (g mol ⁻¹)	283.32	283.32
T de colección (K)	150(2)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.43 x 0.33 x 0.18	0.52 x 0.34 x 0.11
Sistema cristalino	Tetragonal	Monoclínico
Grupo Espacial	P -4 2 ₁ c	P 2 ₁ /n
a (Å)	19.8481(7)	8.8391(4)
b (Å)	19.8481(7)	18.8371(8)
c (Å)	7.1359(3)	9.1857(4)
α(°)	90	90
β(°)		113.704(2)
γ(°)		90
Z	8	4
D _{caled} (g.cm ⁻³)	1.339	1.344
V (Å ³)	2811.17(15)	1400.41(11)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	0.092	0.092
F(000)	1200	600
Color del cristal	Incoloro	Naranja
θ rango (°)	3.52 to 27.48	2.91 to 27.48
rango h, k, l	- 25/19 -18/25 -6/9	-11/11 -24/22 -10/11
No. Refl. colectadas	11631	12233
No. Refl. independientes	1825 [R(int) ^a = 0.0429]	3205[R(int) ^a = 0.04117]
Datos / restricciones / parametros	1825 / 0 / 197	3205/0/198
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ ^a = 0.0762, wR ₂ ^b = 0.1605	R ₁ ^a = 0.0439, wR ₂ ^b = 0.099
Índices R (todos los datos)	R ₁ ^a = 0.0827, wR ₂ ^b = 0.1635	R ₁ ^a = 0.0655, wR ₂ ^b = 0.1093
Goof / (F ²)	1.273	1.029
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.332 y -0.355	0.267 y -0.201
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan	multi-scan

Tabla A. 2. Ligando (2)

Fórmula Empírica	C ₆₀ H ₅₄ Fe ₃ N ₃ O ₆
Masa Molar (g mol ⁻¹)	1080.61
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.54 x 0.37 x 0.23
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P $\bar{1}$
a (Å)	14.3007(7)
b (Å)	14.7917(6)
c (Å)	15.2273(6)
α (°)	95.987(2)
β (°)	109.006(2)
γ (°)	105.734(2)
Z	2
D _{caled} (g.cm ⁻³)	1.253
V (Å ³)	2864.9(2)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	0.799
F(000)	1122
Color del cristal	Orange
θ rango (°)	2.93 to 27.48
rango h, k, l	- 18/18 -19/17 -17/19
No. Refl. colectadas	41885
No. Refl. independientes	12931 [R(int) ^a = 0.0498]
Datos / restricciones / parametros	12931 / 0 / 619
Índices R finales [I>2 σ (I)]	$R_1^a = 0.0569$, $wR_2^b = 0.1537$
Índices R (todos los datos)	$R_1^a = 0.0824$, $wR_2^b = 0.165$
Goof / (F ²)	1.088
— Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	1.795 y -1.075
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 3. Complejo (4)

Fórmula Empírica	C ₄₄ H ₄₀ N ₄ Ni ₂ O ₆
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	838.22
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.58 x 0.15 x 0.06 mm
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	7.2819(2)
b (Å)	21.2966(6)
c (Å)	23.7759(7)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
Z	4
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.51
V (Å ³)	3687.16(18)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.079
F(000)	1744
Color del cristal	Naranja oscuro
θ rango (°)	2.93 to 27.45
rango h, k, l	- 8/9 -26/27 -27/30
No. Refl. colectadas	32926
No. Refl. independientes	8401 [R(int) ^a = 0.0503]
Datos / restricciones / parametros	8401 / 0 / 509
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ ^a = 0.0368, wR ₂ ^b = 0.064
Índices R (todos los datos)	R ₁ ^a = 0.0496, wR ₂ ^b = 0.0676
Goof / (F ²)	1.049
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.457 y -0.367
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 4. Complejo (5)

Fórmula Empírica	C ₅₂ H ₅₆ Cu ₂ N ₄ O ₆
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	960.09
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.41 x 0.11 x 0.06
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P $\bar{1}$
a (Å)	9.4434(3)
b (Å)	11.3431(4)
c (Å)	11.4661(4)
$\alpha(^{\circ})$	101.758(2)
$\beta(^{\circ})$	109.5860(10)
$\gamma(^{\circ})$	92.739(2)
Z	1
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.419
V (Å ³)	1123.86(7)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.002
F(000)	502
Color del cristal	negro
θ rango ($^{\circ}$)	2.96 to 27.48
rango h, k, l	-12/12 -13/14 -14/14
No. Refl. colectadas	18162
No. Refl. independientes	5123[R(int) ^a = 0.032]
Datos / restricciones / parametros	5123/ 0 /294
Índices R finales [I>2 σ (I)]	$R_1^a = 0.0286$, $wR_2^b = 0.0712$
Índices R (todos los datos)	$R_1^a = 0.0331$, $wR_2^b = 0.0737$
Goof / (F ²)	1.055
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.365 y -0.406
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 5. Complejo (6)

Fórmula Empírica	C ₂₅ H ₂₂ Fe N ₂ Ni O ₂
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	497.01
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.5 x 0.08 x 0.03
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P c a b</i>
a (Å)	7.5236(5)
b (Å)	22.6943(12)
c (Å)	23.9482(15)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
Z	8
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.615
V (Å ³)	4089.0(4)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.656
F(000)	2048
Color del cristal	Naranja Oscuro
θ rango (°)	2.98 to 27.48
rango h, k, l	- 9/9 -28/29 -31/23
No. Refl. colectadas	18668
No. Refl. independientes	4653 [R(int) ^a = 0.0668]
Datos / restricciones / parametros	4653 / 0 / 281
Índices R finales [I>2σ(I)]	$R_1^a = 0.0449$, $wR_2^b = 0.0947$
Índices R (todos los datos)	$R_1^a = 0.0841$, $wR_2^b = 0.1097$
Goof / (F ²)	1.088
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.567 y -0.651
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 6. Complejo (7)

Fórmula Empírica	C ₅₀ H ₄₄ Cu ₂ Fe ₂ N ₄ O ₄
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	1003.67
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.4 x 0.35 x 0.09
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
<i>a</i> (Å)	7.5792(5)
<i>b</i> (Å)	23.0612(13)
<i>c</i> (Å)	23.4845(15)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	90.527
$\gamma(^{\circ})$	90
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{caled} (g·cm ⁻³)	1.624
<i>V</i> (Å ³)	4104.6(4)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.769
<i>F</i> (000)	2056
Color del cristal	Negro
θ rango ($^{\circ}$)	2.95 to 27.75
rango <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	- 9/9 -29/29 -30/29
No. Refl. colectadas	34974
No. Refl. independientes	34974 [<i>R</i> (int) ^a = 0]
Datos / restricciones / parametros	34974 / 0 / 562
Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ ^a = 0.0591, <i>wR</i> ₂ ^b = 0.1436
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ ^a = 0.0763, <i>wR</i> ₂ ^b = 0.159
Goof / (<i>F</i> ²)	1.036
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	1.06 y -1.206
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 7. Complejo (8)

Fórmula Empírica	C ₃₄ H ₃₀ Cu ₂ N ₂ O ₆
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	689.68
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.15 x 0.07 x 0.04
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
a (Å)	9.0297(2)
b (Å)	14.3356(4)
c (Å)	11.4572(3)
α(°)	90
β(°)	109.830(10)
γ(°)	90
Z	2
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.624
V (Å ³)	1395.15(6)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.577
F(000)	708
Color del cristal	Negro
θ rango (°)	3.41 a 27.48
rango h, k, l	- 11/11 -17/18 -12/14
No. Refl. colectadas	12339
No. Refl. independientes	3183 [R(int) ^a = 0.032]
Datos / restricciones / parametros	3183 / 0 / 201
Índices R finales [I>2σ(I)]	<i>R</i> ₁ ^a = 0.0285, <i>wR</i> ₂ ^b = 0.0691
Índices R (todos los datos)	<i>R</i> ₁ ^a = 0.0378, <i>wR</i> ₂ ^b = 0.0736
Goof / (F ²)	1.016
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.43 y -0.324
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 8. Complejo (9)

Fórmula Empírica	C ₄₄ H ₄₆ CoFe ₂ KN ₂ O ₆
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	908.56
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.17 x 0.14 x 0.13
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
a (Å)	15.2906(6)
b (Å)	17.9823(7)
c (Å)	16.7178(6)
α(°)	90
β(°)	111.880(2)
γ(°)	90
Z	4
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.415
V (Å ³)	4265.6 (3)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.201
F(000)	1880
Color del cristal	Negro
θ rango (°)	3.09 a 27.48
rango h, k, l	- 19/19 -23/22 -21/19
No. Refl. colectadas	35337
No. Refl. independientes	9736 [R(int) ^a = 0.062]
Datos / restricciones / parametros	9736 / 0 / 523
Índices R finales [I>2σ(I)]	<i>R</i> ₁ ^a = 0.0502, <i>wR</i> ₂ ^b = 0.1169
Índices R (todos los datos)	<i>R</i> ₁ ^a = 0.086, <i>wR</i> ₂ ^b = 0.1321
Goof / (F ²)	1.015
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.732 y -0.718
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 9. Complejo (10)

Fórmula Empírica	C ₄₄ H ₃₈ N ₄ Ni ₂ O ₆
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	836.20
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.27 x 0.07 x 0.02
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 2 ₁ / c
a (Å)	16.3300(18)
b (Å)	5.5498(5)
c (Å)	21.308(3)
α(°)	90
β(°)	110.785(6)
γ(°)	90
Z	2
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.538
V (Å ³)	1805.4(4)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.101
F(000)	868
Color del cristal	orange
θ rango (°)	3.8 a 27.45
rango h, k, l	-21/21 -7/7 -27/27
No. Refl. colectadas	15884
No. Refl. independientes	4105 [R(int)a = 0.0839]
Datos / restricciones / parametros	4105 / 0 / 255
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0596, wR2 ^b = 0.1108
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.1231, wR2 ^b = 0.1336
Goof / (F ²)	1.016
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.368 y -0.512
Método de refinamiento	Full-matrix
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 10. Complejo (II)

Fórmula Empírica	C ₂₂ H ₁₉ Cu N ₂ O ₃
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	422.93
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.18 x 0.02 x 0.01
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 2 ₁ / c
a (Å)	8.6780(15)
b (Å)	19.302(4)
c (Å)	11.5537(16)
α(°)	90
β(°)	108.720(8)
γ(°)	90
Z	4
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.533
V (Å ³)	1832.9(6)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.218
F(000)	872
Color del cristal	negro
θ rango (°)	3.26 a 27.44
rango h, k, l	- 11/11 -20/24 -14/13
No. Refl. colectadas	11382
No. Refl. independientes	4161 [R(int) ^a = 0.1682]
Datos / restricciones / parametros	4161 / 0 / 255
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0818, wR2 ^b = 0.1397
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.2134, wR2 ^b = 0.1857
Goof / (F ²)	0.935
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.639 y -0.917
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 11. Complejo (12)

Fórmula Empírica	C ₅₀ H ₄₂ Fe ₂ N ₄ Ni ₂ O ₄
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	992.0
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.39 x 0.09 x 0.06
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 2 ₁ / c
a (Å)	7.1379(3)
b (Å)	26.0949(11)
c (Å)	21.8414(7)
α(°)	90
β(°)	95.1420(10)
γ(°)	90
Z	4
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.626
V (Å ³)	4051.9(3)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.671
F(000)	2040
Color del cristal	negro
θ rango (°)	2.92 a 27.48
rango h, k, l	- 9/9 -33/33 -28/16
No. Refl. colectadas	30718
No. Refl. independientes	9276 [R(int) ^a = 0.0725]
Datos / restricciones / parametros	9276 / 0 / 561
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0489, wR2 ^b = 0.0916
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.1026, wR2 ^b = 0.1097
Goof / (F ²)	0.999
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.563 y -0.482
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 12. Complejo (13')

Fórmula Empírica	C ₄₀ H ₃₄ Fe ₂ N ₂ Cu ₂ O ₄
Masa Molar (gmol ⁻¹)	845.47
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.23 x 0.18 x 0.15
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> - <i>1</i>
a (Å)	9.4089(10)
b (Å)	12.3403(12)
c (Å)	15.4689(7)
α(°)	73.418(4)
β(°)	75.461(5)
γ(°)	78.263(5)
Z	2
D _{caled} (g.cm ⁻³)	1.702
V (Å ³)	4051.9(3)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	2.182
F(000)	860
Color del cristal	negro
θ rango (°)	2.91 a 27.48
rango h, k, l	- 12/12 -16/16 -20/20
No. Refl. colectadas	24590
No. Refl. independientes	7407 [R(int) ^a = 0.0574]
Datos / restricciones / parametros	7407 / 0 / 453
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0331, wR2 ^b = 0.081
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.0403, wR2 ^b = 0.085
Goof / (F ²)	1.043
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.448 y -0.454
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 13. Complejo (14)

Fórmula Empírica	C ₂₂ H ₁₉ I N ₂ Ni O ₃
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	545
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.22 x 0.09 x 0.07
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P <i>b c a</i>
a (Å)	7.3551(4)
b (Å)	22.5317(16)
c (Å)	24.0937(16)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
Z	8
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.813
V (Å ³)	3992.9(4)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	2.545
F(000)	2160
Color del cristal	Naranja
θ rango (°)	3.03 a 27.48
rango h, k, l	- 9/6 -21/29 -31/28
No. Refl. colectadas	19201
No. Refl. independientes	4572 [R(int) ^a = 0.0784]
Datos / restricciones / parametros	4572 / 0 / 264
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0451, wR2 ^b = 0.0874
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.0705, wR2 ^b = 0.0981
Goof / (F ²)	1.032
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.632 y -0.80
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 14. Complejo (16)

Fórmula Empírica	C ₄₆ H ₃₈ N ₄ Ni ₂ O ₆
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	860.22
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.58 x 0.07 x 0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 21/c
a (Å)	11.3760(15)
b (Å)	5.1862(6)
c (Å)	32.521(4)
α(°)	90
β(°)	90.782(6)
γ(°)	90
Z	2
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.489
V (Å ³)	1918.5(4)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.039
F(000)	892
Color del cristal	Café
θ rango (°)	3.06 a 27.48
rango h, k, l	- 14/10 -6/6 -42/42
No. Refl. colectadas	15858
No. Refl. independientes	4361 [R(int) ^a = 0.0489]
Datos / restricciones / parametros	4361 / 0 / 282
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0523, wR2 ^b = 0.1057
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.0871, wR2 ^b = 0.1196
Goof / (F ²)	1.028
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.418 y -0.608
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 15. Complejo (17)

Fórmula Empírica	C ₃₆ H ₃₀ I ₂ P ₂ Pd
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	884.74
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.5 x 0.13 x 0.07
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>C 1 2/c 1</i>
a (Å)	12.1810(5)
b (Å)	15.3526(6)
c (Å)	19.4328(8)
α(°)	90
β(°)	91.77(2)
γ(°)	90
Z	4
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.618
V (Å ³)	3632.4(3)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	2.321
F(000)	1712
Color del cristal	rojo
θ rango (°)	2.96 a 27.44
rango h, k, l	- 15/15 -19/16 -25/25
No. Refl. colectadas	28106
No. Refl. independientes	4143 [R(int) ^a = 0.0336]
Datos / restricciones / parametros	4143 / 0 / 186
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0193, wR2 ^b = 0.0566
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.0213, wR2 ^b = 0.0576
Goof / (F ²)	1.118
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.579 y -0.442
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 16. Complejo (18)

Fórmula Empírica	C ₁₆ H ₁₄ IN ₃ NiO ₄
Masa Molar (gmol ⁻¹)	497.91
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.28 x 0.22 x 0.03
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	5.4337(4)
b (Å)	26.3384(17)
c (Å)	11.6425(8)
α(°)	90
β(°)	92.270(3)
γ(°)	90
Z	4
D _{caled} (g.cm ⁻³)	1.986
V (Å ³)	1664.9(2)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	3.047
F(000)	976
Color del cristal	rojo
θ rango (°)	3.09 a 27.48
rango h, k, l	- 7/6 -34/30 -15/15
No. Refl. colectadas	26130
No. Refl. independientes	3789 [R(int) ^a = 0.0319]
Datos / restricciones / parametros	3789 / 0 / 228
Índices R finales [I>2σ(I)]	<i>R1^a</i> = 0.0197, <i>wR2^b</i> = 0.0449
Índices R (todos los datos)	<i>R1^a</i> = 0.0224, <i>wR2^b</i> = 0.0462
Goof / (F ²)	1.119
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.454 y -0.525
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 17. Complejo (19)

Fórmula Empírica	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ NiO ₄
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	396.4
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.41 x 0.32 x 0.03
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>Pcnb</i>
a (Å)	13.5799(16)
b (Å)	14.3565(17)
c (Å)	16.9584(8)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
Z	8
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.591
V (Å ³)	3306.9(2)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.204
F(000)	1632
Color del cristal	naranja
θ rango (°)	3.17 a 27.47
rango h, k, l	- 17/11 -13/18 -21/21
No. Refl. colectadas	14072
No. Refl. independientes	3771 [R(int) ^a = 0.056]
Datos / restricciones / parametros	3771 / 0 / 237
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0398, wR2 ^b = 0.0963
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.0756, wR2 ^b = 0.1145
Goof / (F ²)	1.029
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.596 y -0.468
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 18. Complejo (22)

Fórmula Empírica	C ₄₀ H ₃₂ N ₂ NiO ₄
Masa Molar (gmol ⁻¹)	663.39
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.32 x 0.23 x 0.09
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>
a (Å)	6.0553 (2)
b (Å)	28.0406 (9)
c (Å)	18.5892 (8)
α(°)	90
β(°)	91.3880(3)
γ(°)	90
Z	4
D _{caled} (g.cm ⁻³)	1.396
V (Å ³)	3155.42 (18)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	0.662
F(000)	1384
Color del cristal	negro
θ rango (°)	3.09 a 27.48
rango h, k, l	- 5/7 -36/36 -24/24
No. Refl. colectadas	27756
No. Refl. independientes	7217 [R(int) ^a = 0.0536]
Datos / restricciones / parametros	7217/ 0 / 426
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0455, wR2 ^b = 0.0958
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.0789, wR2 ^b = 0.1108
Goof / (F ²)	1.021
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.49 y -0.359
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 19. Complejo (23)

Fórmula Empírica	C ₄₀ H ₃₂ CuN ₂ O ₄
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	668.22
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.23 x 0.06 x 0.04
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P 2₁ c n</i>
a (Å)	6.3215 (2)
b (Å)	17.7556 (9)
c (Å)	28.2853 (9)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
Z	4
D _{caled} (g·cm ⁻³)	1.398
V (Å ³)	3125.42 (18)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	0.734
F(000)	1388
Color del cristal	Café
θ rango (°)	3.1 a 27.48
rango h, k, l	- 8/5 -23/21 -36/35
No. Refl. colectadas	15906
No. Refl. independientes	5792 [R(int) ^a = 0.0856]
Datos / restricciones / parametros	5792/ 1 / 426
Índices R finales [I>2σ(I)]	<i>R</i> 1 ^a = 0.0743, <i>wR</i> 2 ^b = 0.1072
Índices R (todos los datos)	<i>R</i> 1 ^a = 0.1105, <i>wR</i> 2 ^b = 0.1192
Goof / (F ²)	1.126
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.472 y -0.528
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 20. Complejo (24)

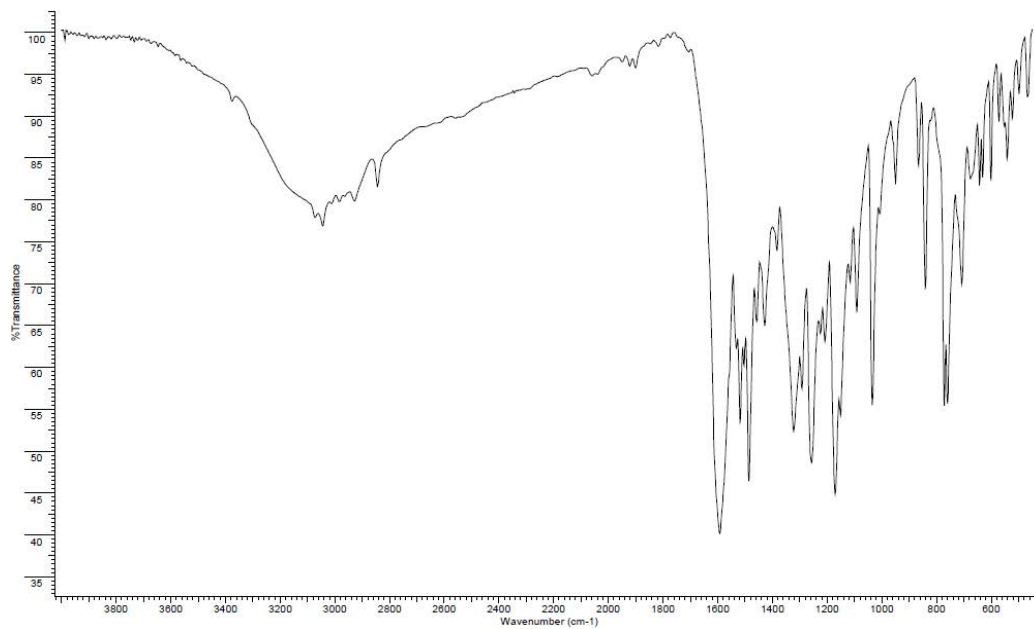
Fórmula Empírica	C ₄₃ H ₃₄ FeN ₂ NiO ₃
Masa Molar (gmol ⁻¹)	741.28
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.39 x 0.05 x 0.04
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P1 2/c 1</i>
a (Å)	21.8315 (2)
b (Å)	5.876 (9)
c (Å)	26.5283 (9)
α(°)	90
β(°)	101.9990(10)
γ(°)	90
Z	4
D _{caled} (g.cm ⁻³)	1.481
V (Å ³)	3325.69 (19)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.048
F(000)	1536
Color del cristal	rojo
θ rango (°)	2.96 a 27.48
rango h, k, l	- 28/22 -7/6 -34/34
No. Refl. colectadas	28226
No. Refl. independientes	7642 [R(int) ^a = 0.0454]
Datos / restricciones / parametros	7642/ 0 / 452
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0405, wR2 ^b = 0.0871
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.0802, wR2 ^b = 0.1023
Goof / (F ²)	1.004
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.402 y -0.421
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Tabla A. 21. Complejo (25)

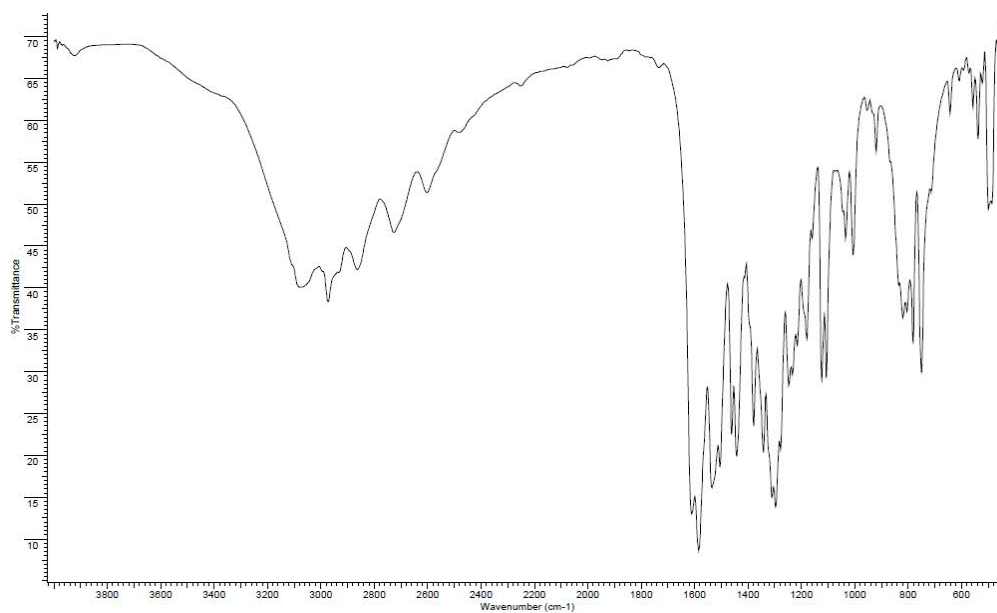
Fórmula Empírica	C ₈₆ H ₆₈ Cu ₂ Fe ₂ N ₄ O ₆
Masa Molar (gmol ⁻¹)	1492.22
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.2 x 0.14 x 0.04
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo Espacial	<i>P</i> -1
a (Å)	9.5840 (7)
b (Å)	11.8007 (9)
c (Å)	15.590 (15)
α(°)	79.465(4)
β(°)	75.558(4)
γ(°)	77.413(5)
Z	1
D _{caled} (g.cm ⁻³)	1.501
V (Å ³)	1651.3 (3)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.129
F(000)	770
Color del cristal	Café
θ rango (°)	3.05 a 27.48
rango h, k, l	- 12/12 -15/15 -20/20
No. Refl. colectadas	27734
No. Refl. independientes	7511 [R(int) ^a = 0.0743]
Datos / restricciones / parametros	7511/ 0 / 452
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 ^a = 0.0524, wR2 ^b = 0.101
Índices R (todos los datos)	R1 ^a = 0.0864, wR2 ^b = 0.1138
Goof / (F ²)	1.01
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.445 y -0.447
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan

Espectros FT-IR:

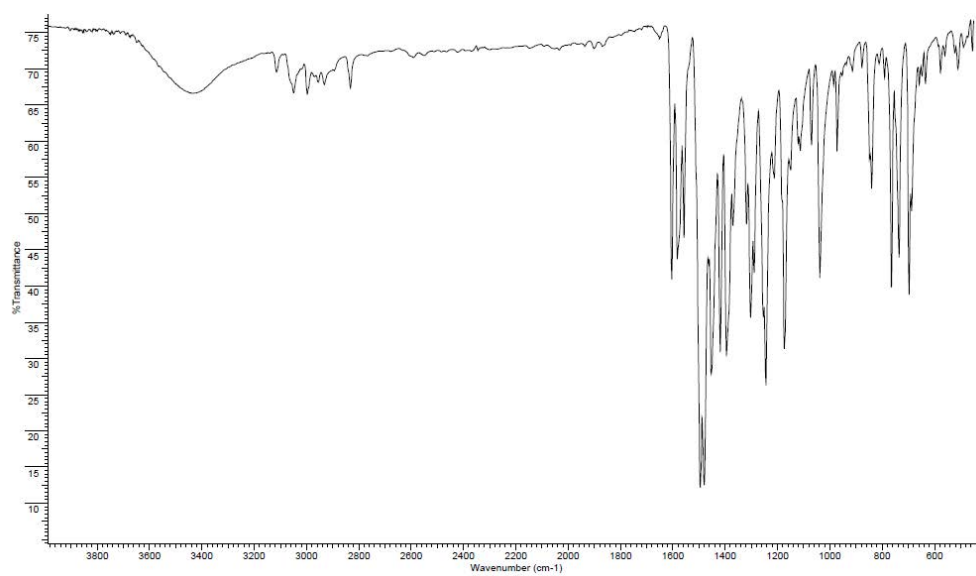
Ligando (1)



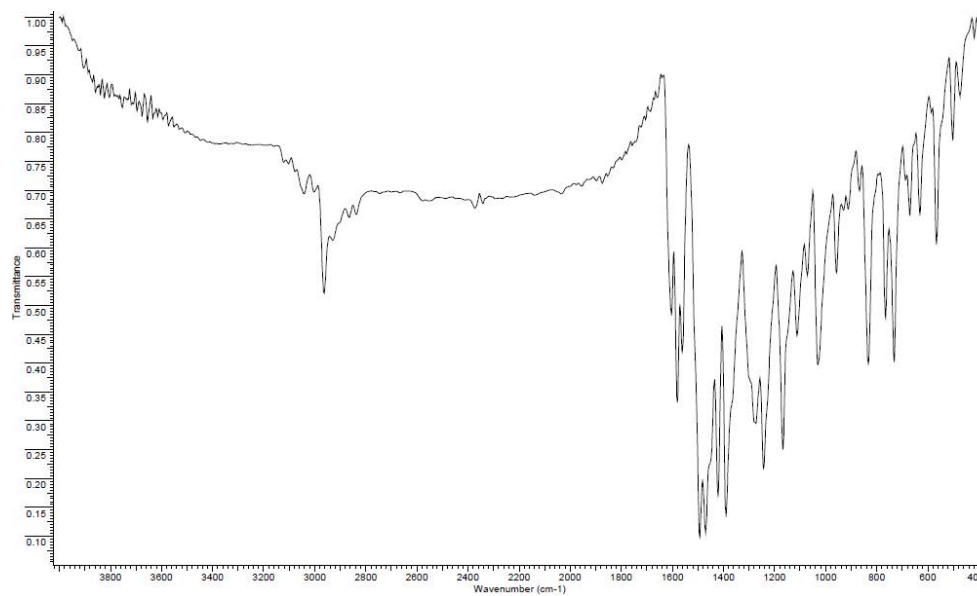
Ligando (2)



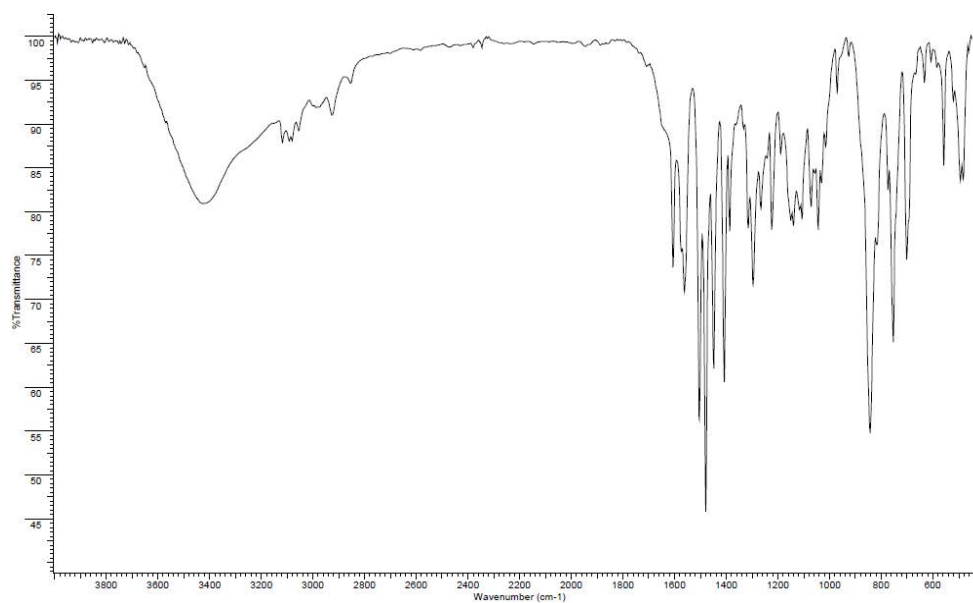
Complejo (4)



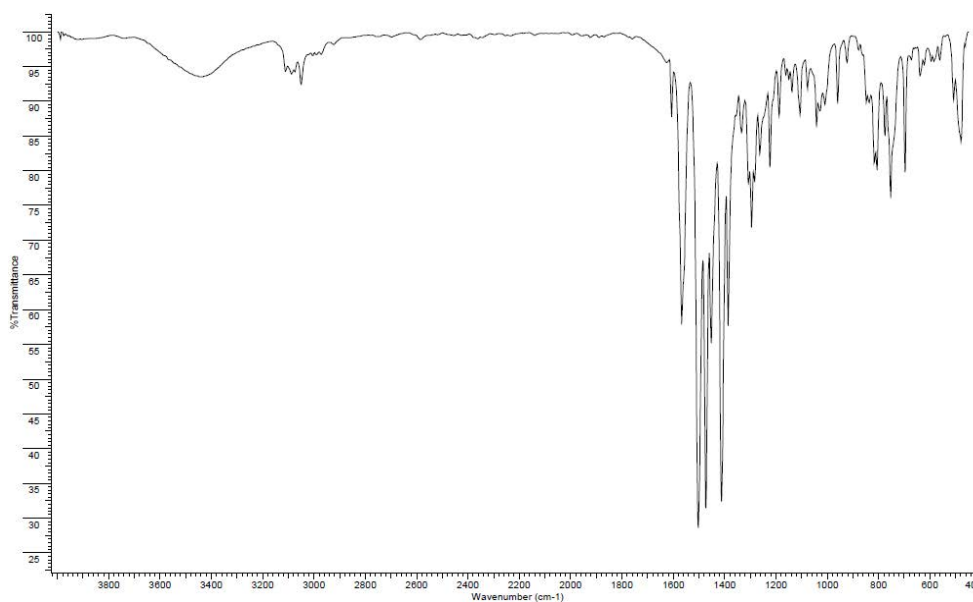
Complejo (5)



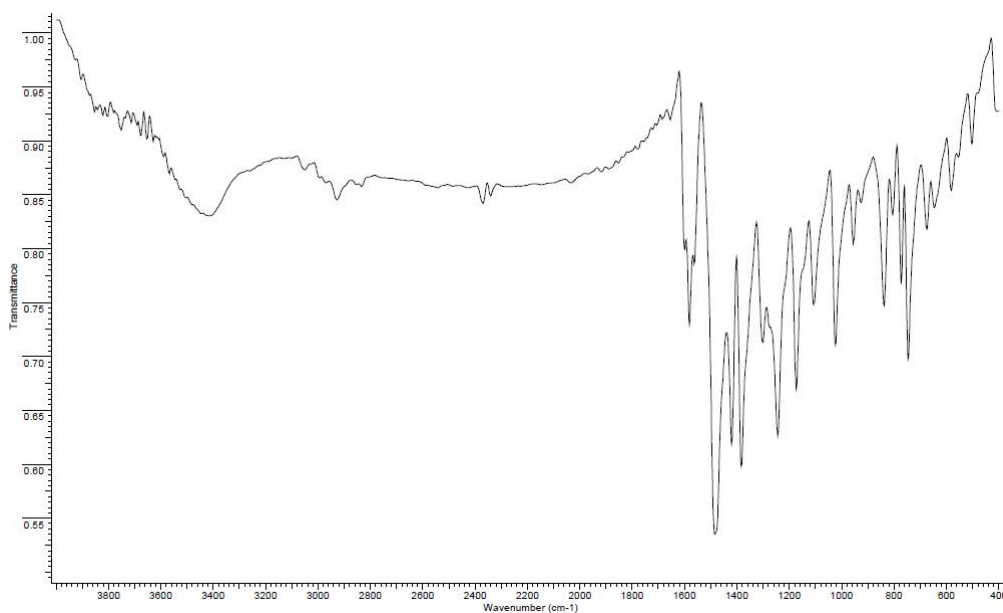
Complejo (6)



Complejo (7)



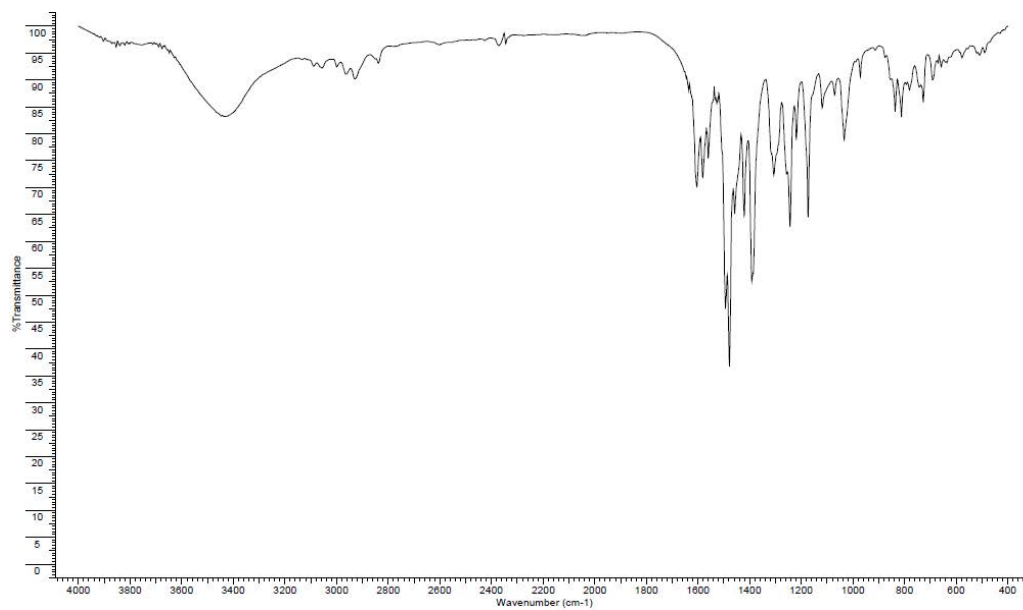
Complejo (8)



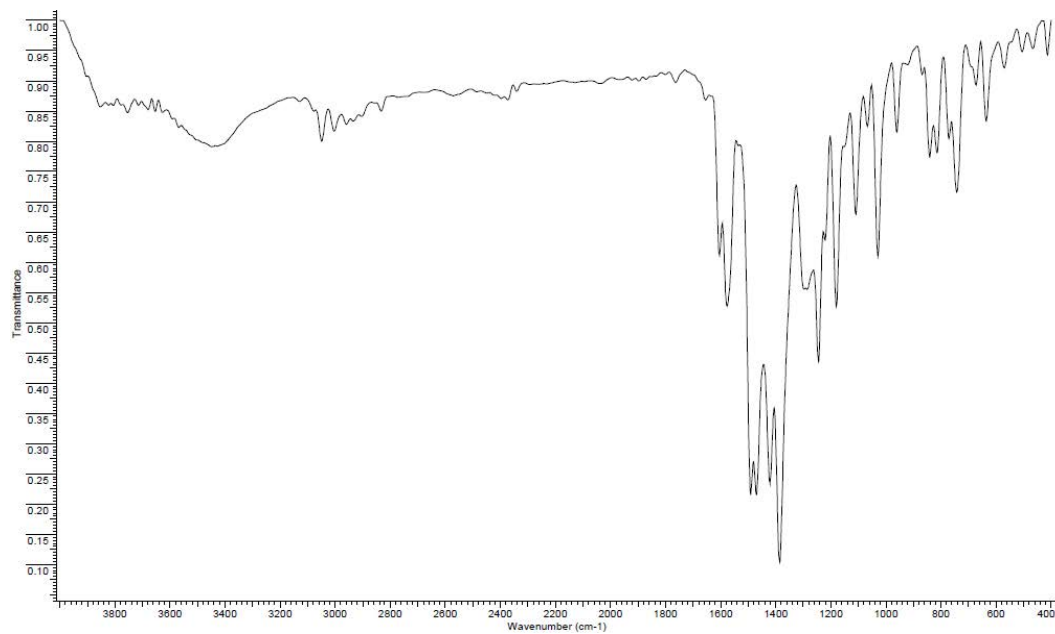
Complejo (9)



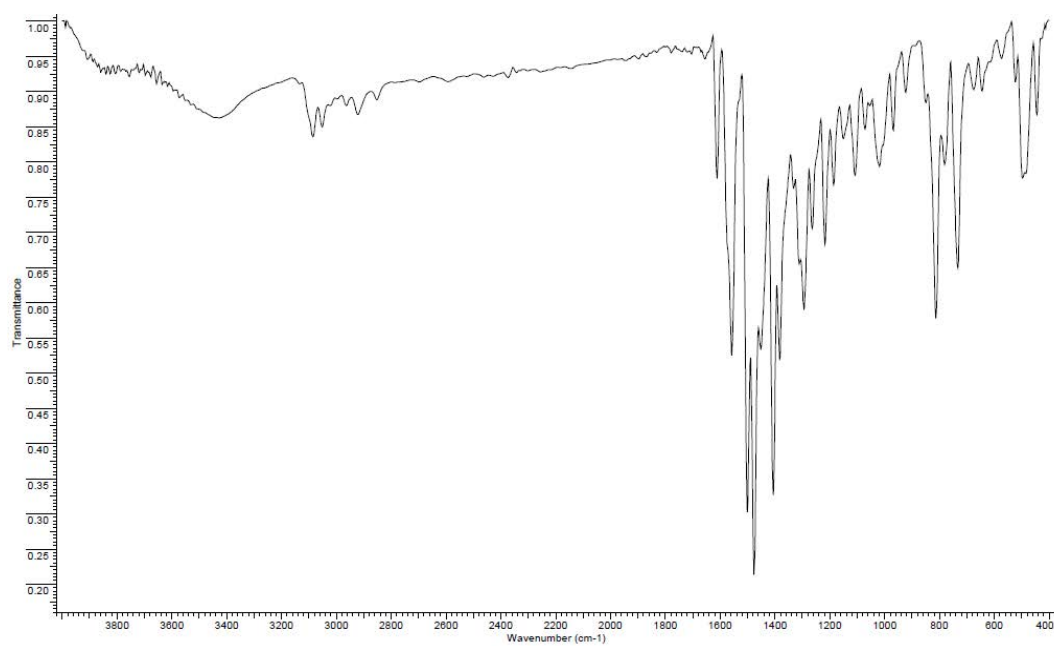
Complejo (10)



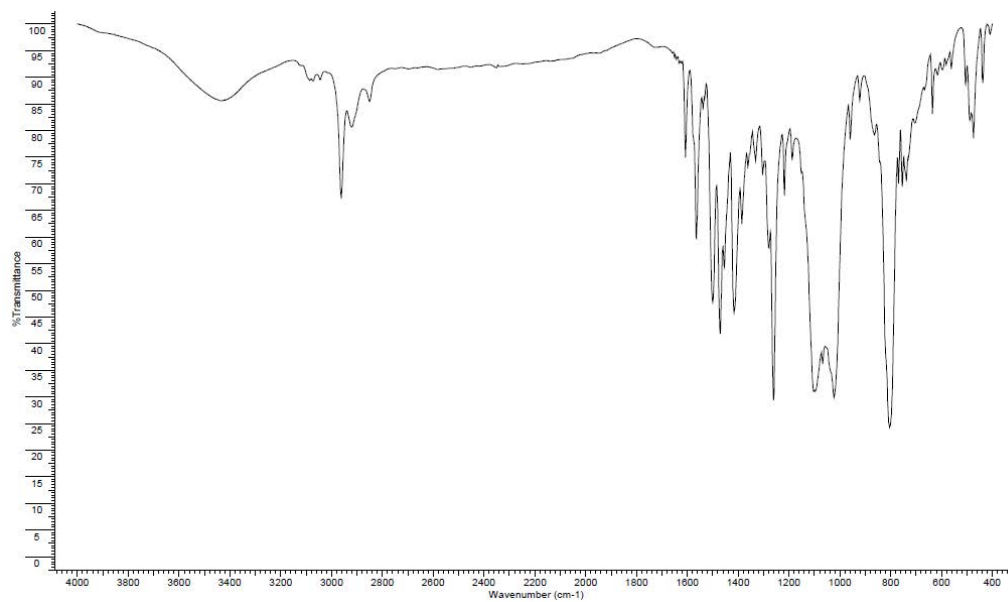
Complejo (11)



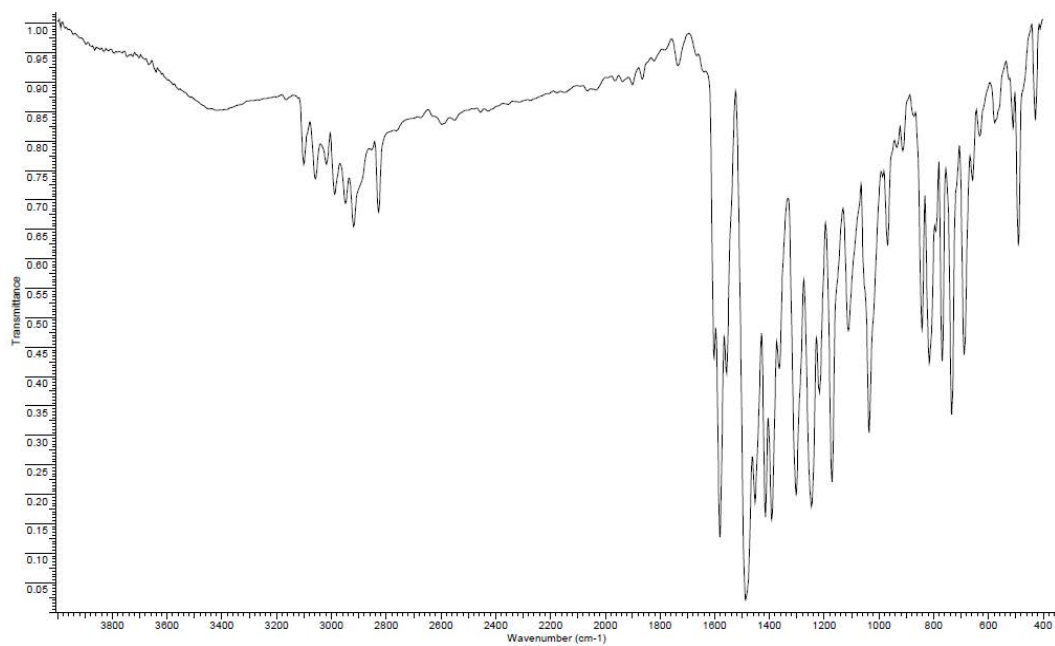
Complejo (12)



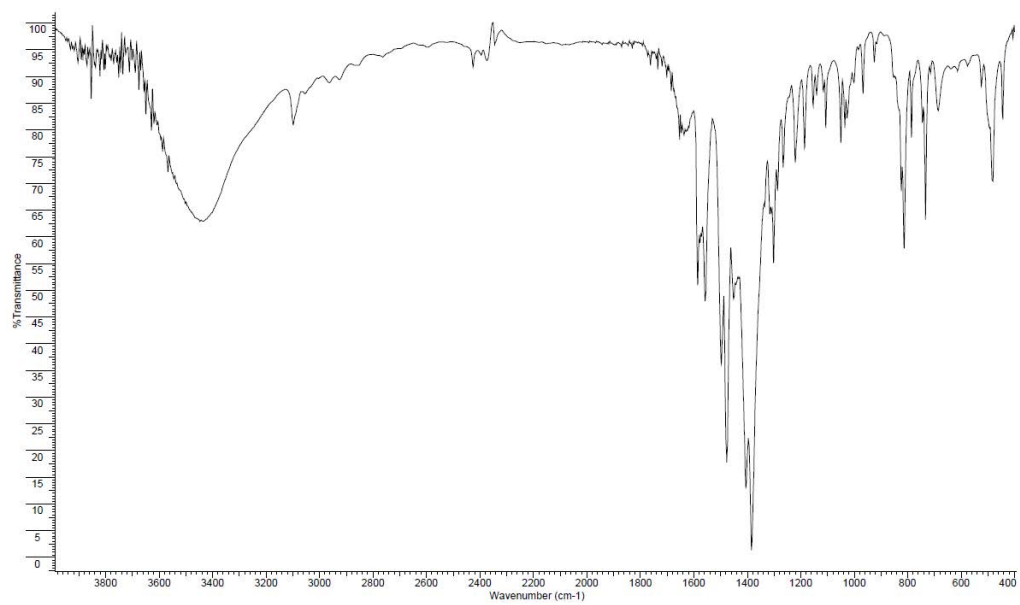
Complejo (13)



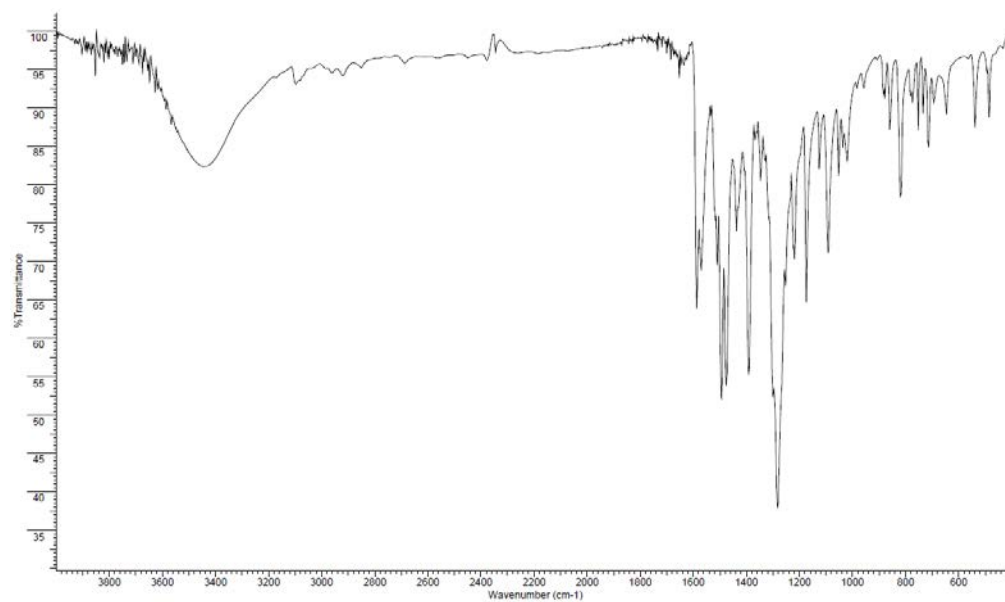
Complejo (14)



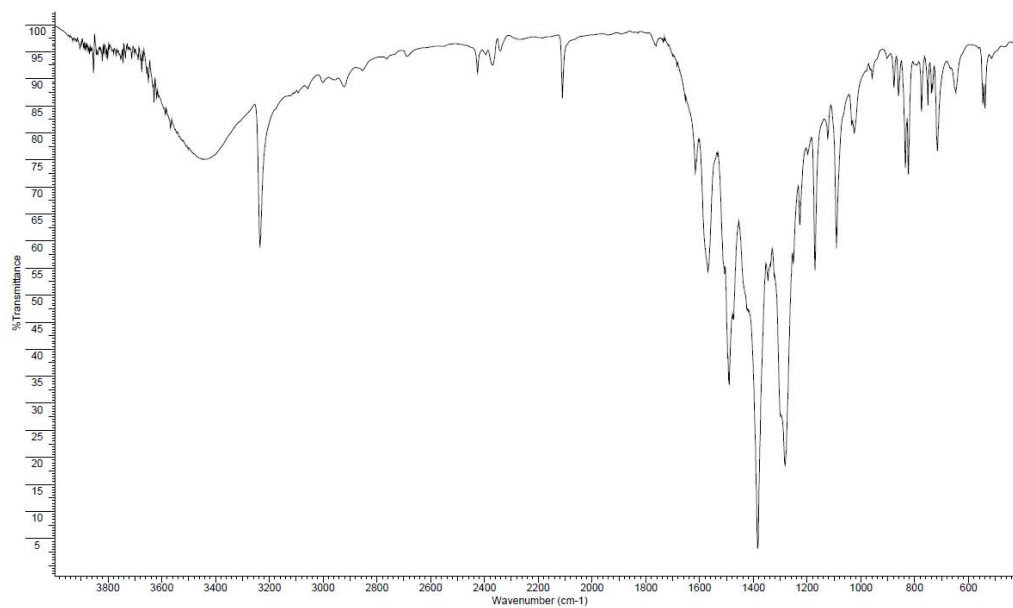
Complejo (15)



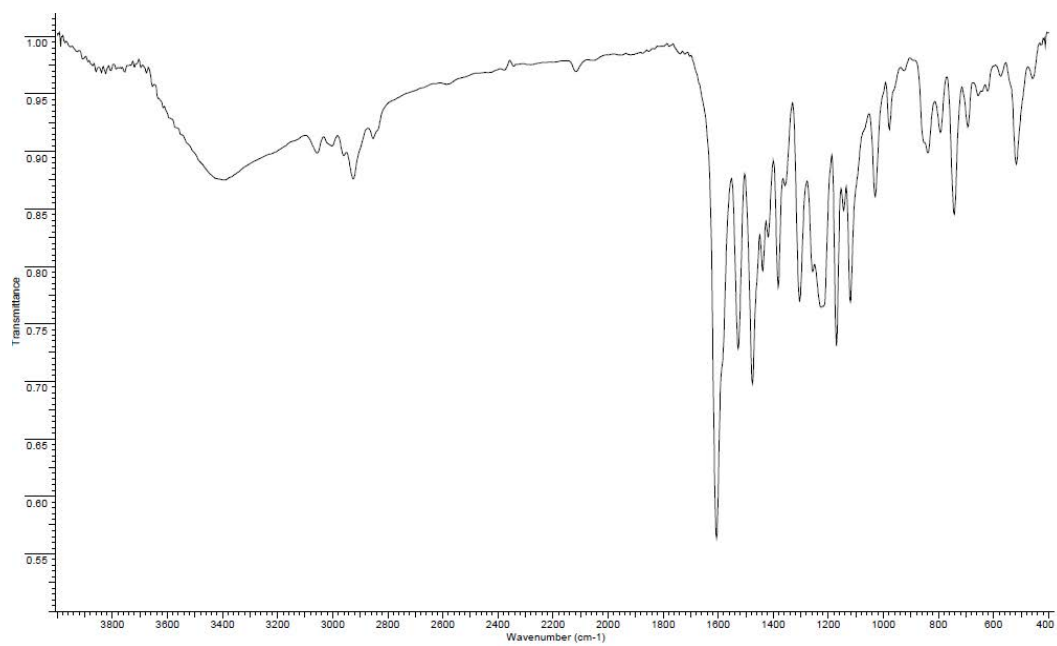
Complejo (18)



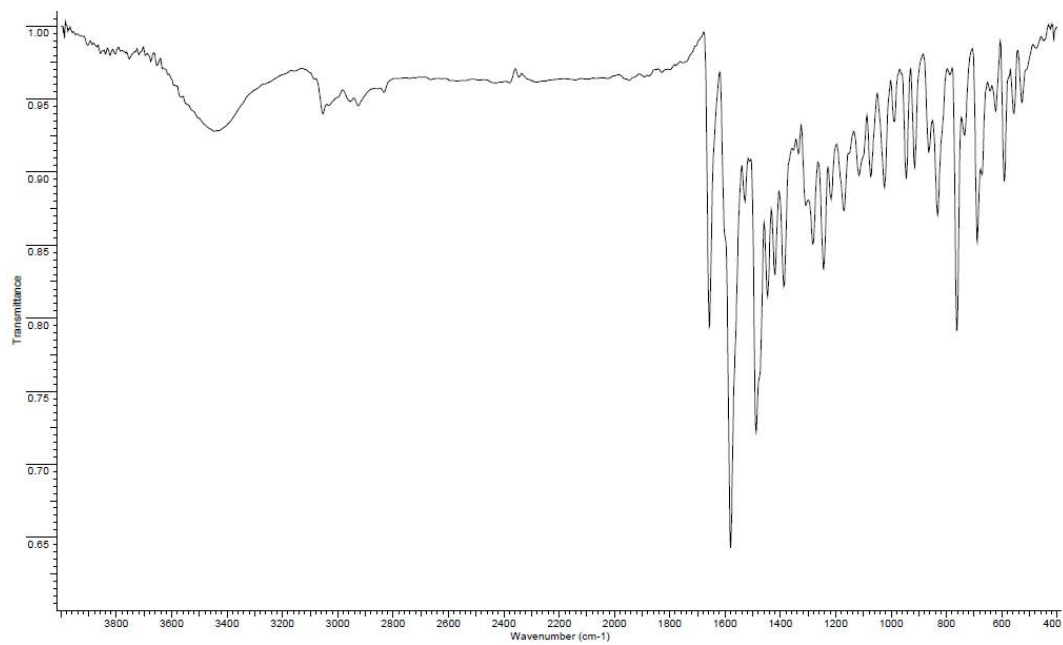
Complejo (19)



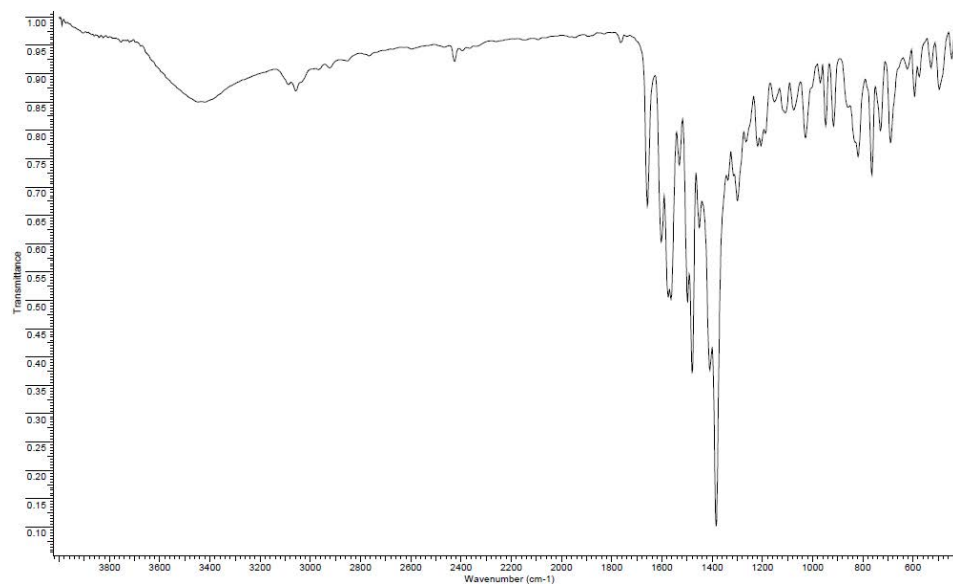
Complejo (22)



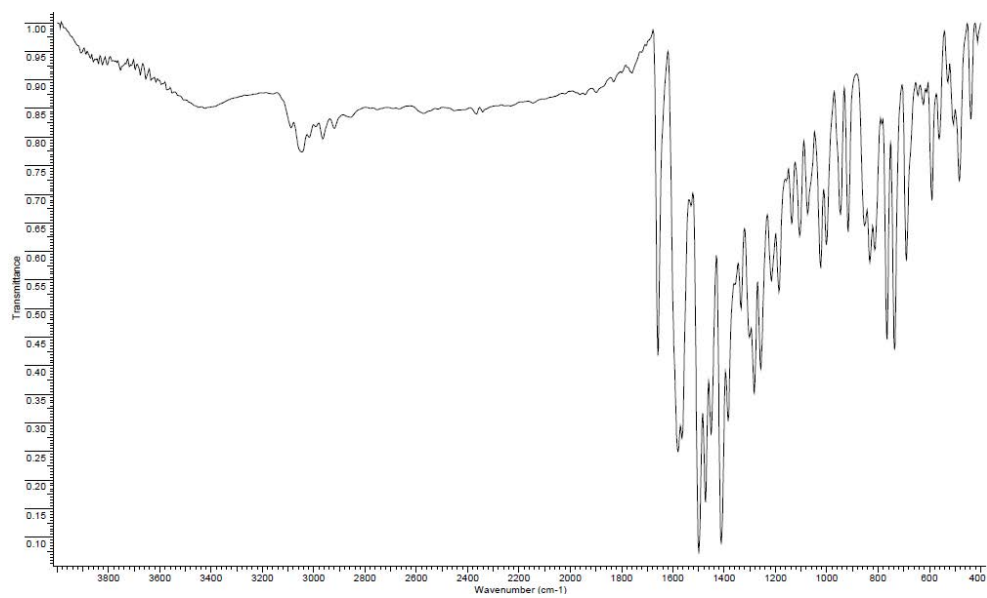
Complejo (23)



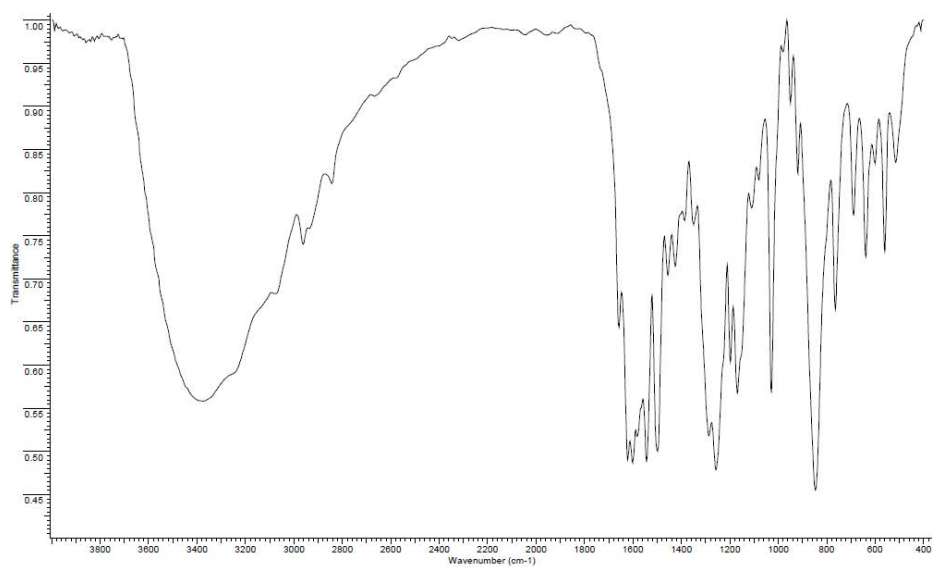
Complejo (24)



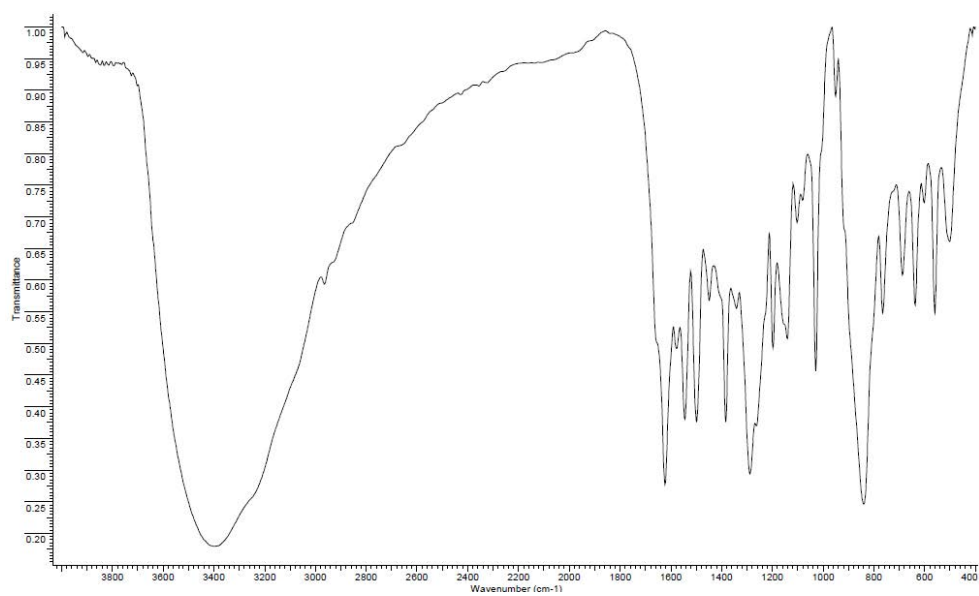
Complejo (25)



Complejo (26)

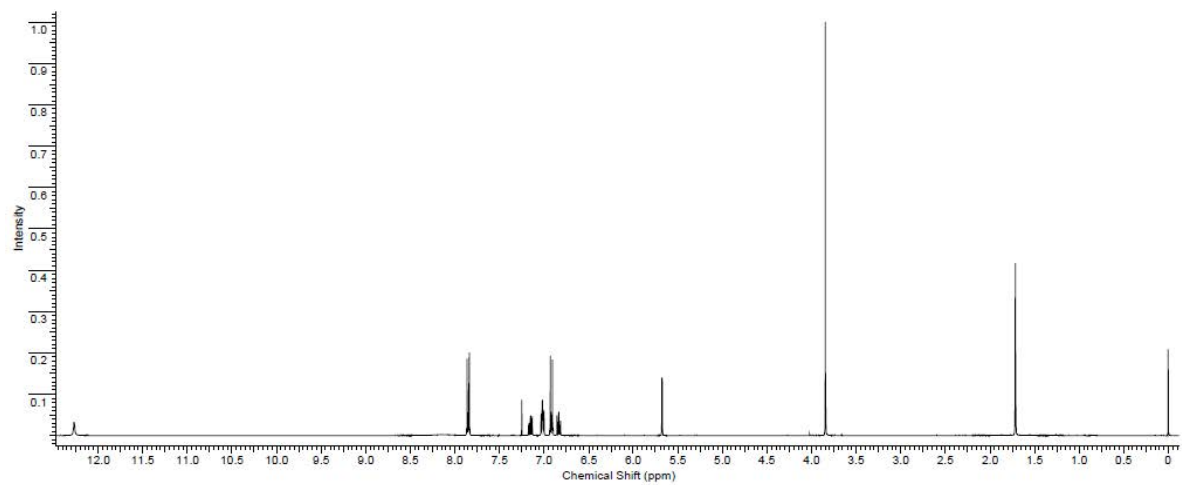


Complejo (27)

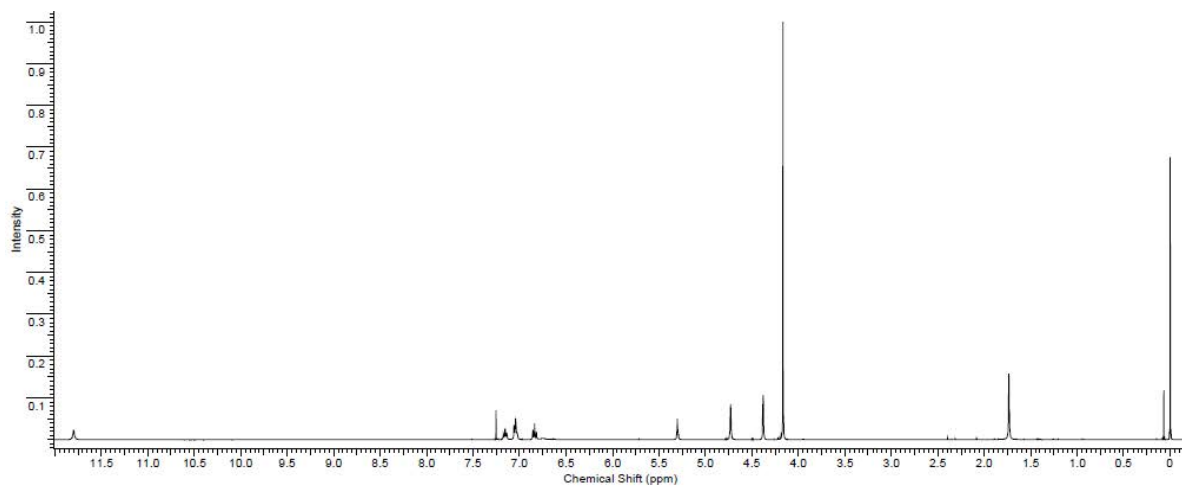


Espectros RMN de ^1H

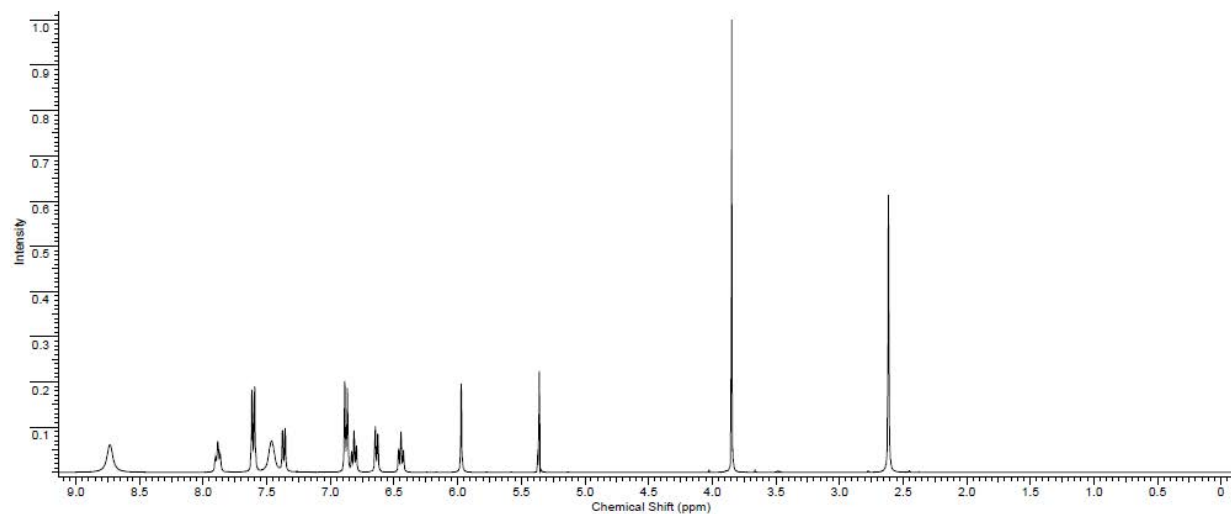
Ligando (1)



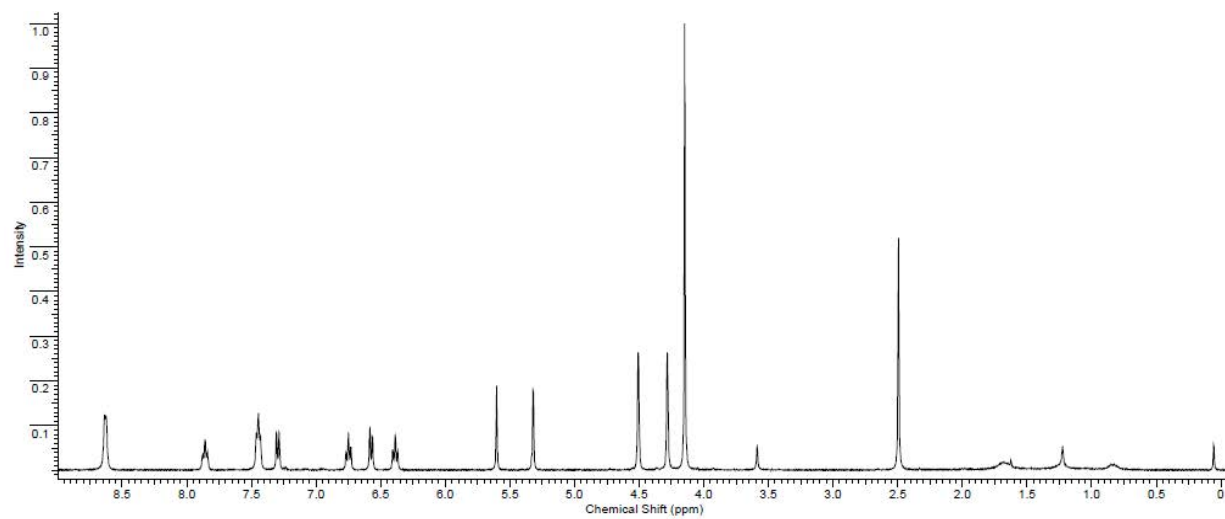
Ligando (2)



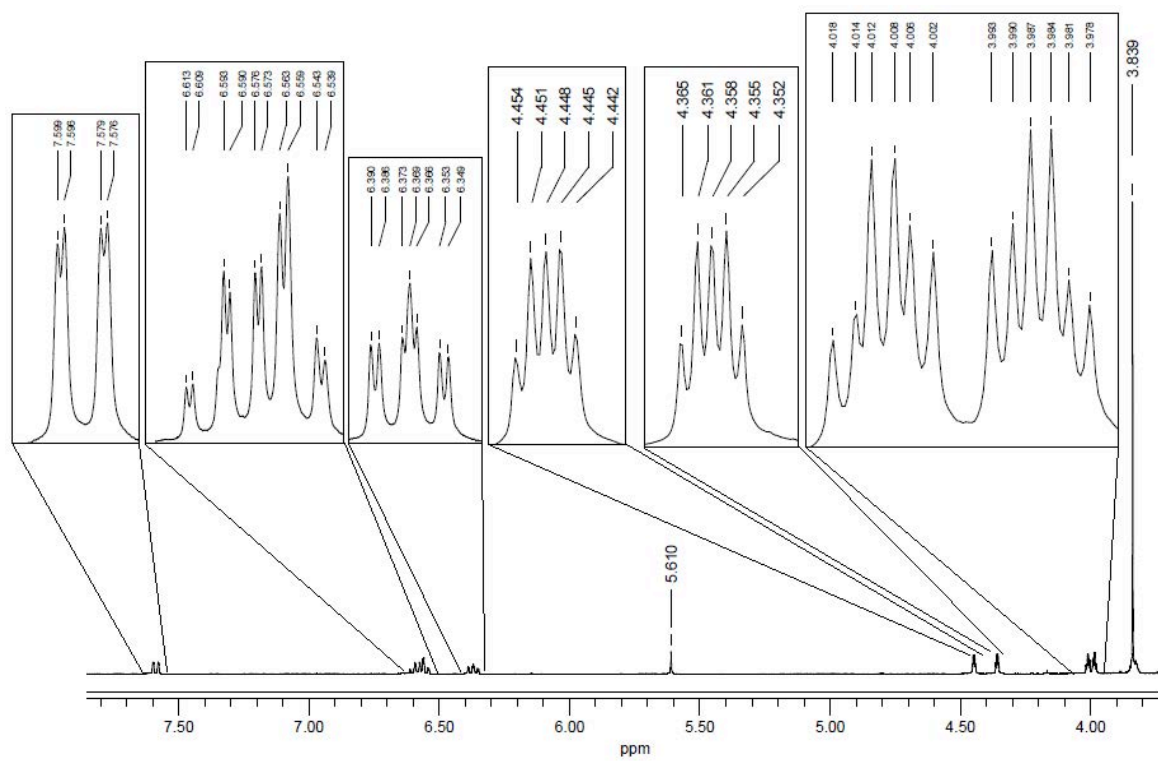
Complejo (4)



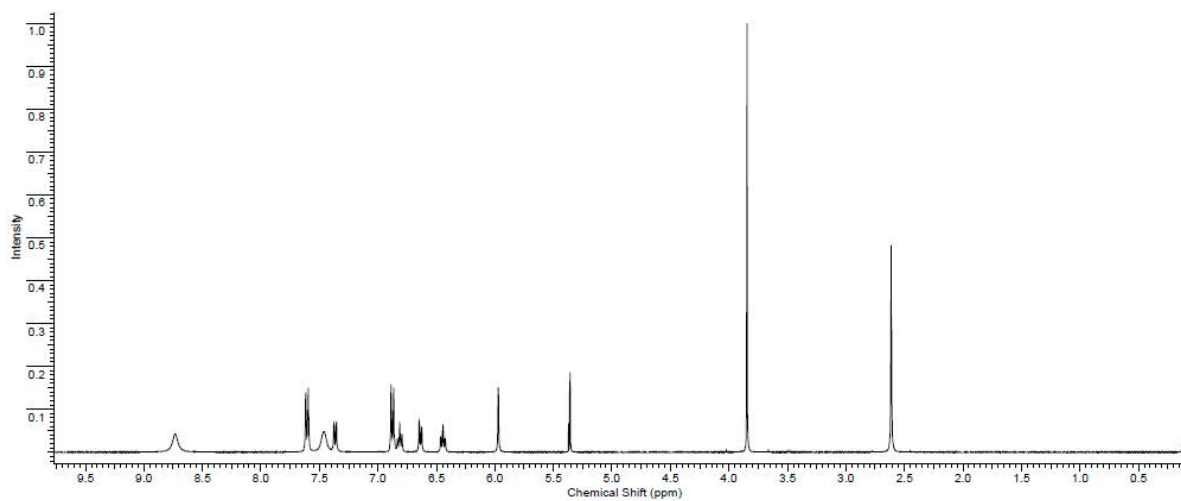
Complejo (6)



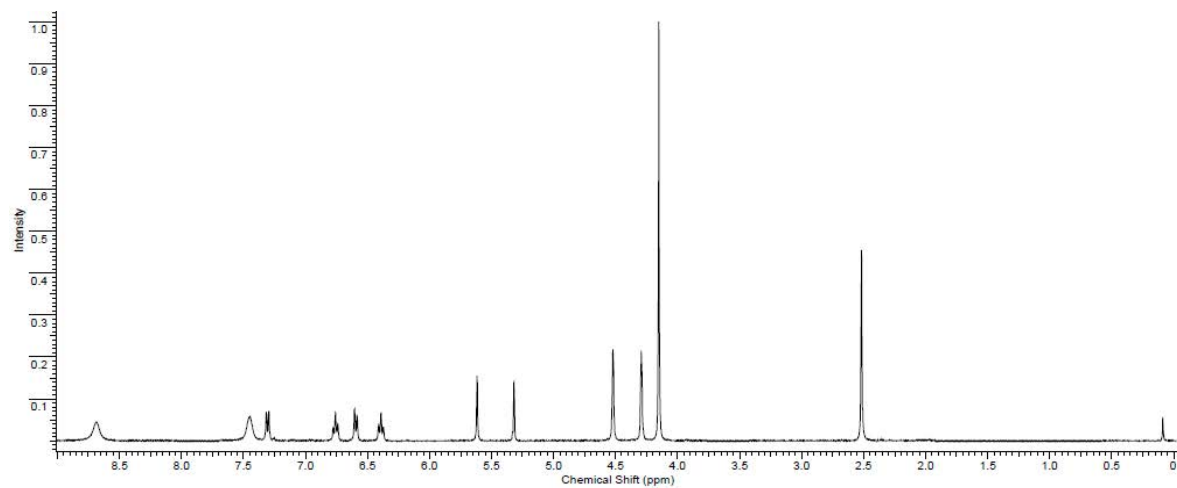
Complejo (9)



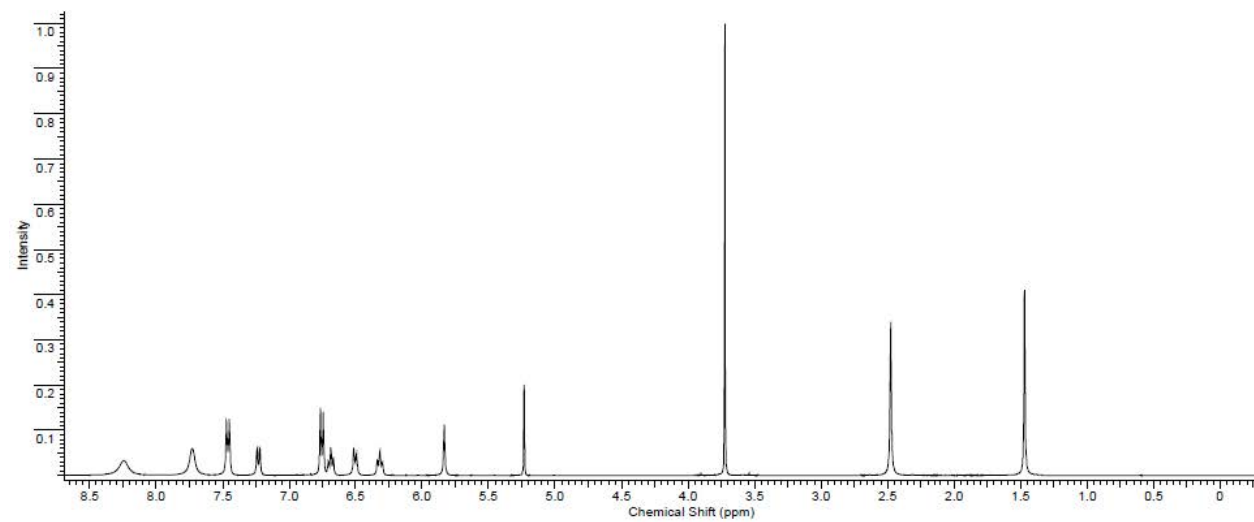
Complejo (10)



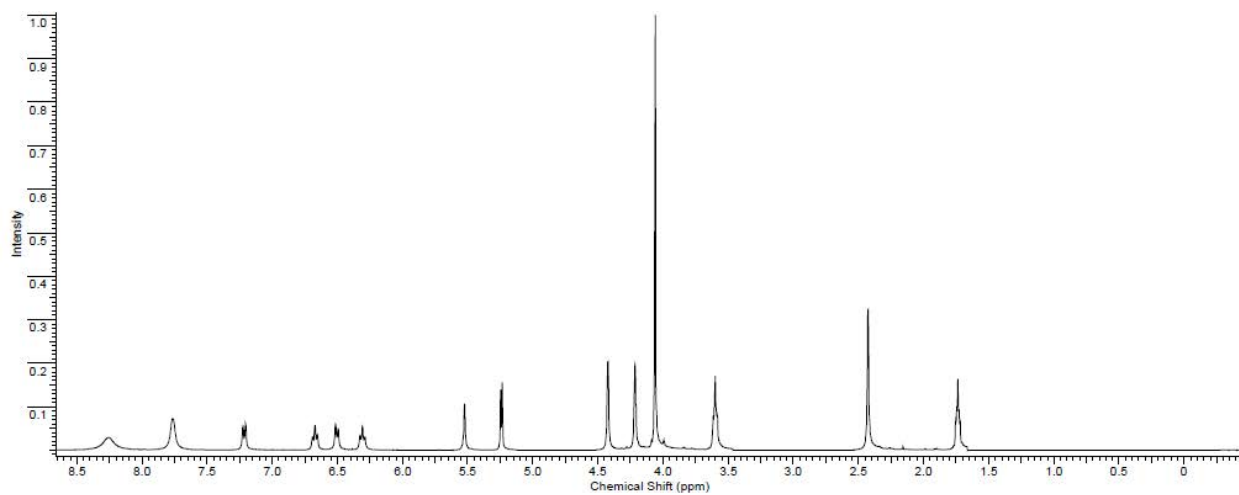
Complejo (12)



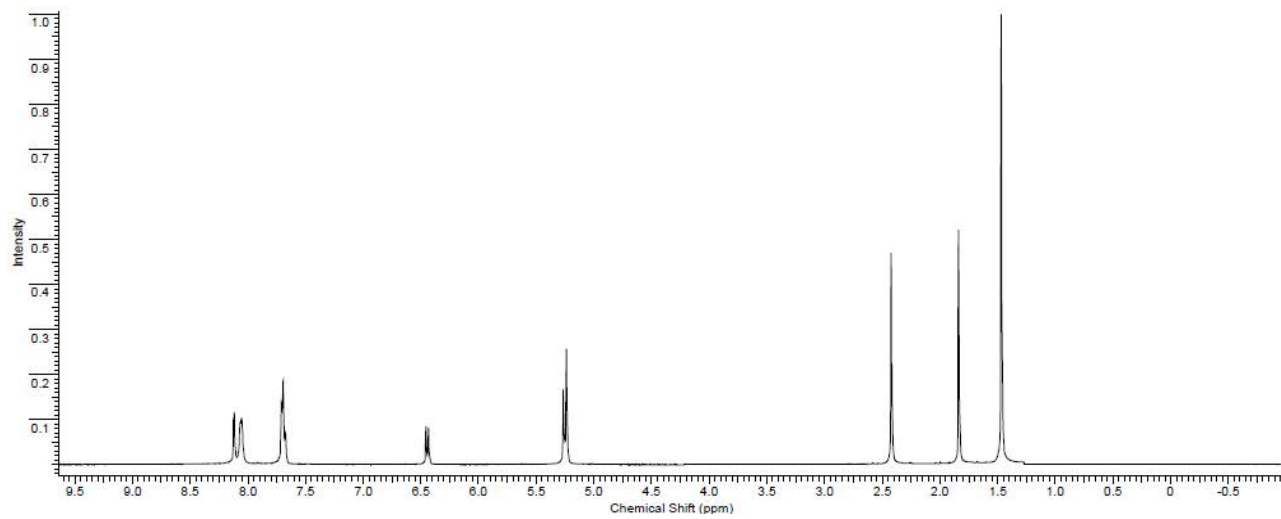
Complejo (14)



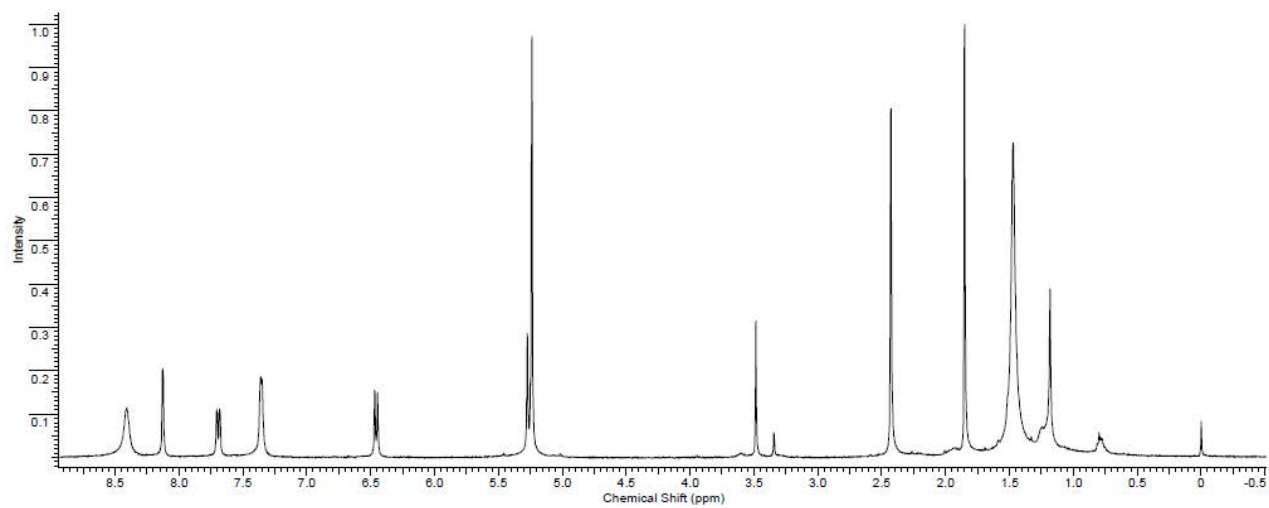
Complejo (15)



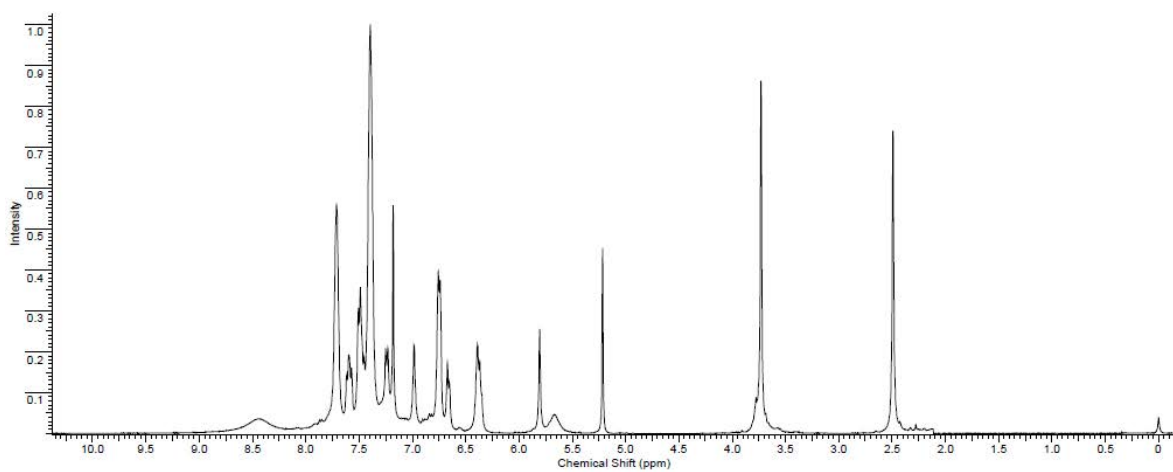
Complejo (18)



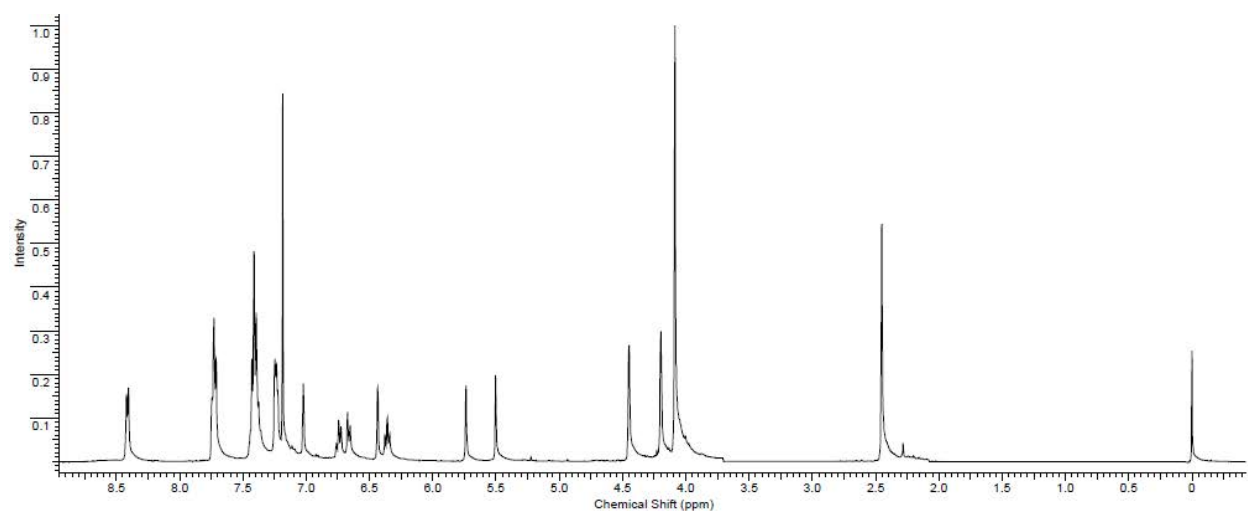
Complejo (19)



Complejo (22)



Complejo (24)



Complejo (26)

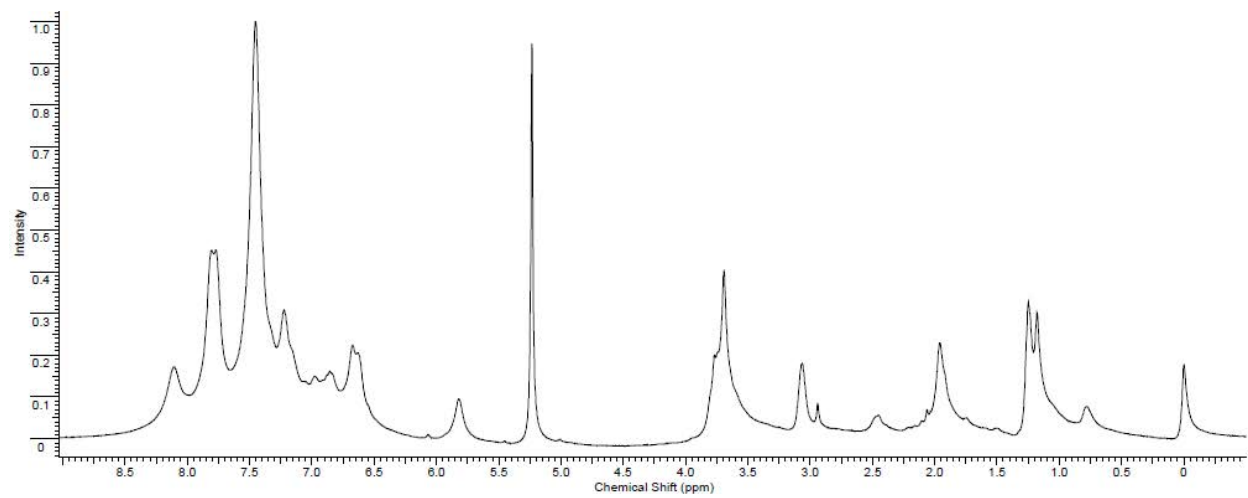


Tabla A.22. Frecuencias de infrarrojo (en cm^{-1}) para los compuestos (1), (2) y (4)-(7).

	3	5	6
$\nu(\text{O-H})$	3150(m) [3605(w)]	-	-
$\nu(\text{N-H})$	3073(w) [2855(m)]	-	-
$\nu(\text{C-H aryl})$	3044(w) [3114(w)]	3114(w) [3081(w)]	3040(w) [3080(w)]
$\nu(\text{C-H, -OCH}_3)$	2928(w) [2981(w)]	2932(w) [2945(w)]	2926(w) [2945(w)]
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2844(w) [2948(w)]	2832(w) [2977(w)]	2864(w) [2977(w)]
$\nu(\text{C=O})$ and $\nu(\text{C=C})$	1532(m, br)-1593(s) [1609(s)-1491(s)]	-	-
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	-	1604(s)-1582(s) [1603(s)-1433(s)]	1604(s)-1584(s) [1603(s)-1440(s)]
$\nu_{\text{asym}}(\text{C-H, C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3)$	1257(s) [1300(m)-1240(m)]	1244(s) [1234(m)-1203(m)]	1242(m) [1240(m)-1208(m)]
$\delta(\text{C-H})$	708(m) [718(m)]	736(m) [721(m)]	734(m) [719(m)]
	4	7	8
$\nu(\text{O-H})$	3427(w) [3726(w)]	-	-
$\nu(\text{N-H})$	3377(m) [2978(m)]	-	-
$\nu(\text{C-H aryl})$	3088(w) [3136(w)]	3118(w) [3121(w)]	3111(w) [3103(w)]
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2963(w) [2980(w)]	2926(w) [2979(w)]	2980(w) [2978(w)]
$\nu(\text{C=O})$ and $\nu(\text{C=C})$	1537(m, br)-1592(s) [1615(s)-1480(s)]	-	-
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	-	1606(s)-1473(s) [1601(s)-1415(s)]	1607(w)-1505(w) [1590(s)-1401(s)]
$\nu_{\text{asym}}(\text{C-H})$	1298(m) [1264(m)]	1296(m) [1286(m)]	1295(m) [1272(m)]
$\nu_{\text{asym}}(\text{C-H; ferrocenyl})$	1032(w) [1024(w)]	1039(w) [1026(w)]	1040(w) [1030(w)]
$\delta(\text{C-H})$	752(s) [722(m)]	754(s) [670(m)]	753(s) [737(m)]

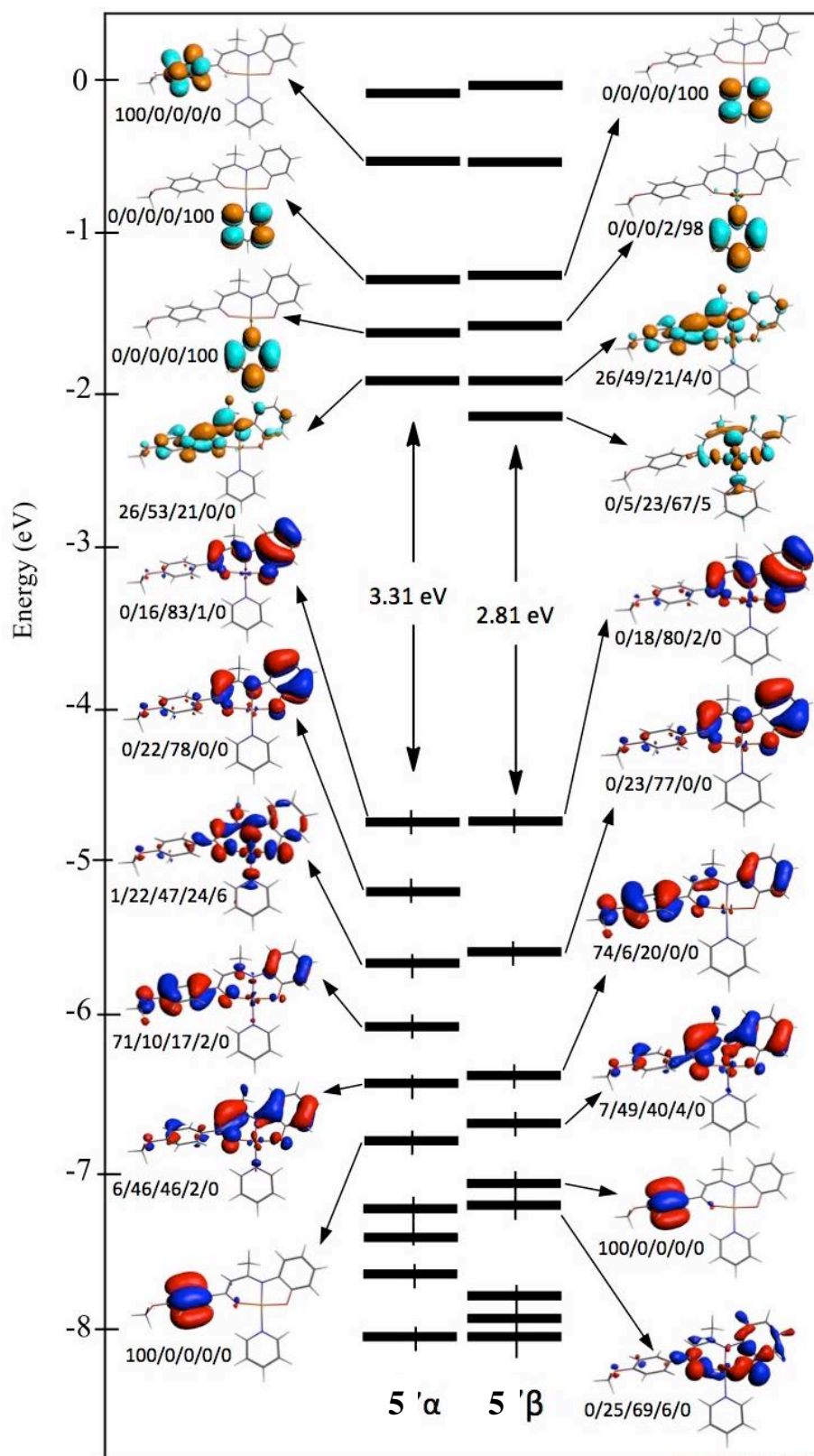


Figura A.1. diagrama de OM de (5)

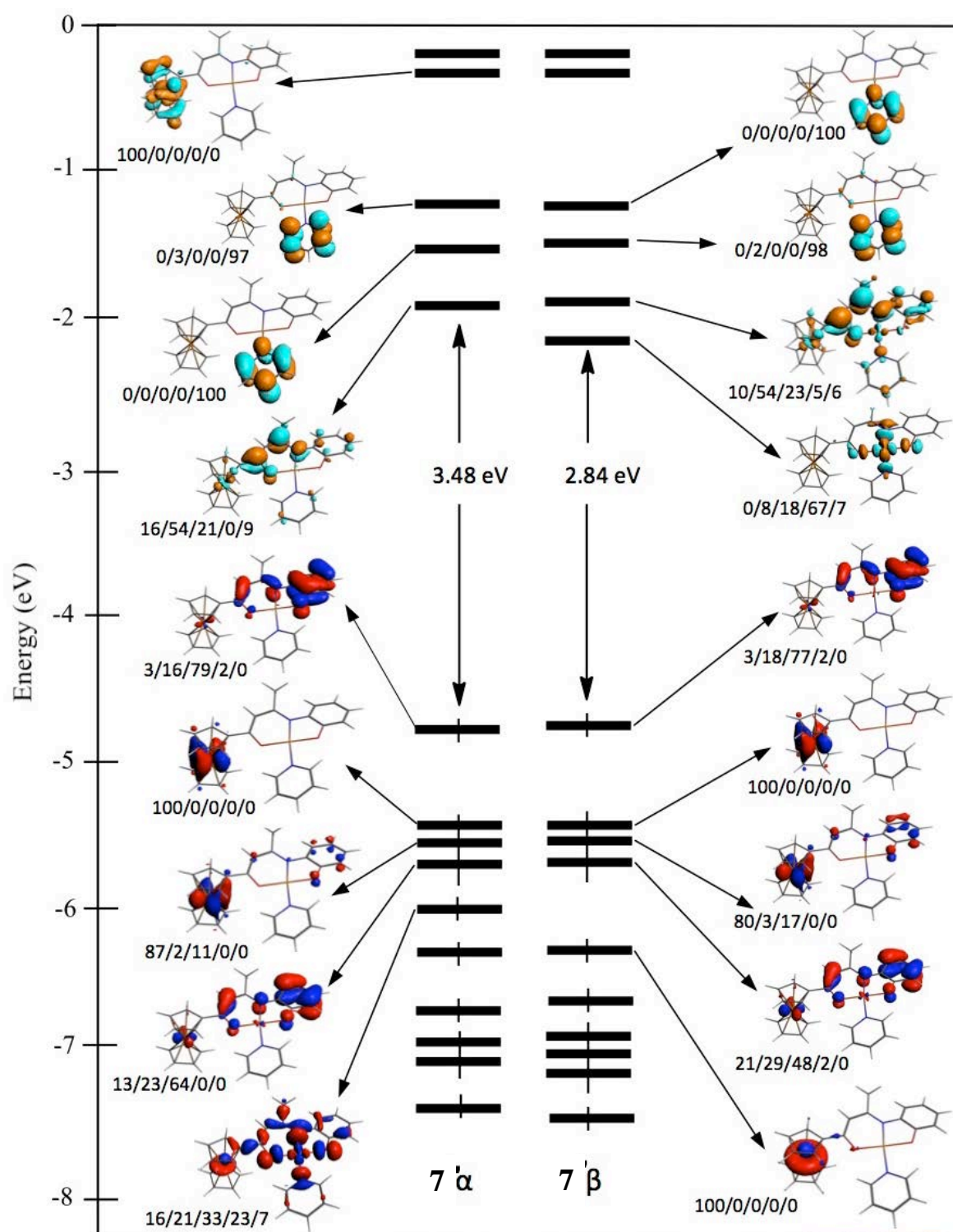


Figura A.2. diagrama de OM de (7)

Espectros UV-vis:

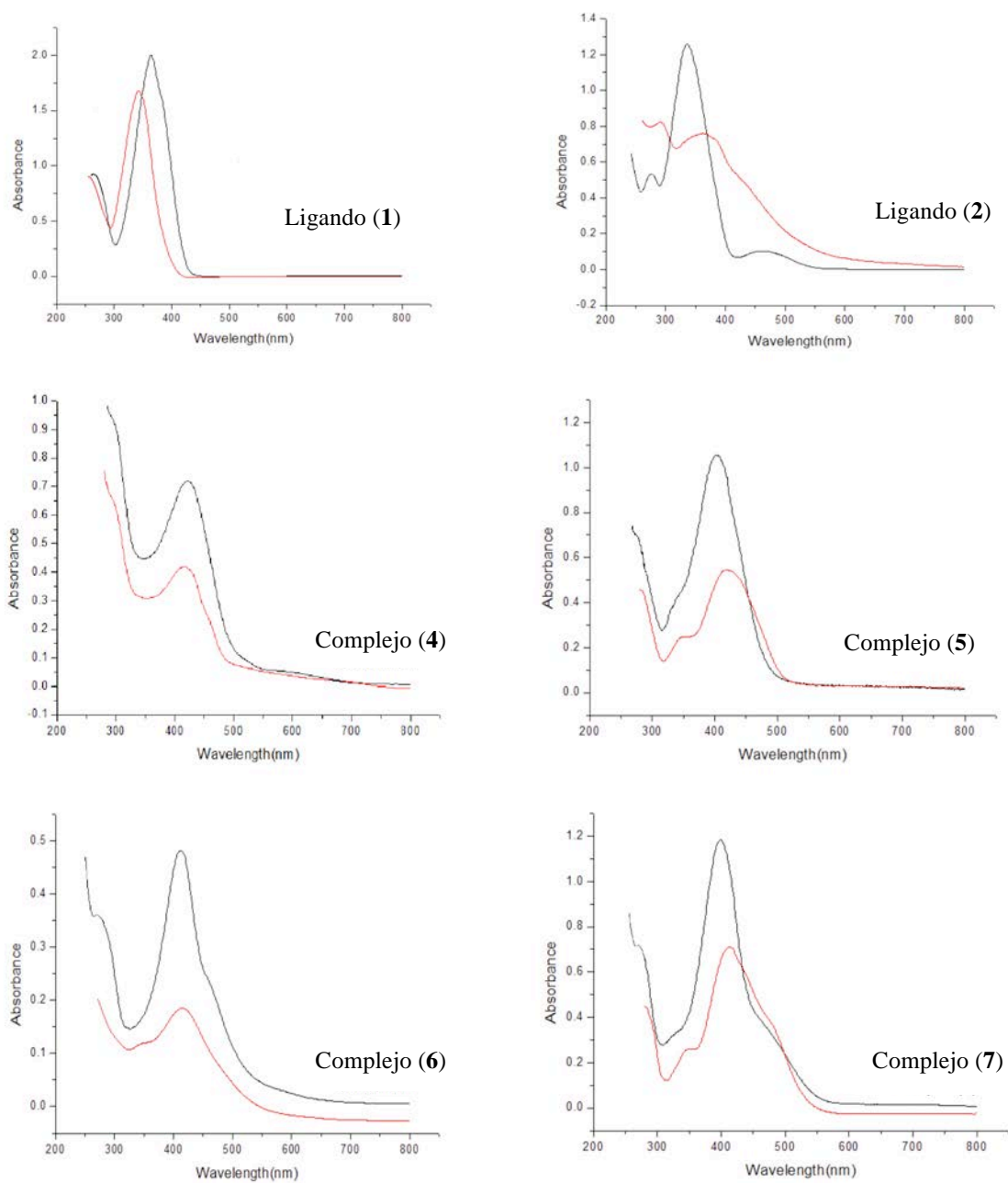


Figura A.3. Espectros UV-vis experimentales de (1), (2), (4)-(7) registrados en CH₂Cl₂ (línea negra) y en DMSO (línea roja).

VU :

Le Directeur de Thèse
Jean-René HAMON

VU :

Le Responsable de l'École Doctorale
Jean-François CARPENTIER

Dr UR/2015/5/6 n° 52
VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le 22 MAI 2015

Le Président de l'Université de Rennes 1

Guy CATHELINEAU

VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président de Jury,

Résumé

Les précurseurs de ligands base de Schiff électro-donneurs et électro-accepteurs $R\text{-ONOH}_2$ ($R = \text{An} = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $R = \text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$, $R = \text{Me}$) sont préparés par réaction de monocondensation entre les β -dicétones appropriées et respectivement le 1,2- et le 1,2,4-nitro-aminophénol. Ils existent exclusivement sous leurs formes tautomériques céto-énamine en solution et à l'état solide. Dans les complexes correspondants de Ni^{II} et de Cu^{II} $[(R\text{-ONO})\text{M}^{\text{II}}(\text{py})]$ ($R = \text{An}, \text{Fc}$), le métal adopte une géométrie plan carré et est coordonné par les atomes d'azote et d'oxygène du ligand dianionique tridentate $[\text{R-ONO}]^{2-}$ et par l'azote du coligand pyridine. L'hyperpolarisabilité quadratique ($\beta_{1,91}$), déterminée par la technique DHL à $\lambda_{\text{inc}} = 1,91 \mu\text{m}$ en solution, du dérivé $[(\text{An-ONO})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{py})]$ est très élevée (347×10^{-30} ues). La substitution de la pyridine par la 4,4'-bipyridine conduit systématiquement aux complexes dimériques correspondants $[(R\text{-ONO})\text{M}^{\text{II}}(4,4'\text{-bipy})\text{M}^{\text{II}}(\text{ONO-R})]$. Un composé similaire comportant l'espacer bis(4-pyridyle)acétylène est formé après réaction de couplage croisé de Sonogashira entre $[(\text{An-ONO})\text{Ni}^{\text{II}}(4\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-I})]$ et le chlorhydrate de la 4-éthynylpyridine. Cette même réaction de couplage croisé entre les blocs de construction électrodonneurs $[(R\text{-ONO})\text{Ni}^{\text{II}}(4\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-I})]$ et électro-accepteur $[(\text{Me-ONO})\text{Ni}^{\text{II}}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH})]$ permettent de préparer le système «push-pull» D- π -A désiré. Les réponses ONL du second ordre des complexes $[(R\text{-ONO})\text{M}^{\text{II}}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}=\text{C}_5\text{H}_2(\text{Ph})_2\text{O})]$ contenant le ligand électro-actif méthylène-pyrane peuvent être modulées par bi- ($R = \text{An}$) et tétra- ($R = \text{Fc}$) oxydation réversible avec formation/rupture d'une liaison C-C, constituant ainsi un nouvel exemple de commutateur ONL-2 réversible.

Mots clés: complexes de coordination, complexes bases de Schiff, chromophores dipolaires, optique non linéaire, électrochimie, diffraction-X sur monocristal, calculs DFT et TD-DFT, commutateur moléculaire

Abstract

Electron donating and electron withdrawing ligand precursors $R\text{-ONOH}_2$ ($R = \text{An} = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $R = \text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$, $R = \text{Me}$) were prepared by monocondensation reaction of the appropriate β -diketones and 1,2- and 1,2,4-nitro-aminophenol, respectively. They do exclusively exist as their enaminone tautomeric form both in solid-state and in solution phase. In their corresponding Schiff base complexes of Ni^{II} and Cu^{II} $[(R\text{-ONO})\text{M}^{\text{II}}(\text{py})]$ ($R = \text{An}, \text{Fc}$), the central metal is tetracoordinated in a square-planar environment. The coordination sphere is formed by the nitrogen and oxygen atoms of the dianionic tridentate ligand $[\text{R-ONO}]^{2-}$ and the fourth coordination site is occupied by the nitrogen atom of the pyridine co-ligand. The $[(\text{An-ONO})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{py})]$ derivative exhibited a high quadratic hyperpolarizability ($\beta_{1,91}$) of 347×10^{-30} esu, determined by the HLS technique at $\lambda_{\text{inc}} = 1.91 \mu\text{m}$ in solution. Substitution of 4,4'-bipyridine for pyridine invariably leads to the formation of the respective dimers $[(R\text{-ONO})\text{M}^{\text{II}}(4,4'\text{-bipy})\text{M}^{\text{II}}(\text{ONO-R})]$. A similar compound having the bis(4-pyridyle)acetylene as spacer was formed upon cross-coupling Sonogashira reaction of $[(\text{An-ONO})\text{Ni}^{\text{II}}(4\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-I})]$ with ethynylpyridine chlorhydrate. The same cross-coupling reaction carried out between the electron releasing and electron withdrawing building blocks $[(R\text{-ONO})\text{Ni}^{\text{II}}(4\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-I})]$ and $[(\text{Me-ONO})\text{Ni}^{\text{II}}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH})]$, respectively, allowed the preparation of the expected «push-pull» D- π -A system. The second-order NLO responses of compounds $[(R\text{-ONO})\text{M}^{\text{II}}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}=\text{C}_5\text{H}_2(\text{Ph})_2\text{O})]$ bearing a redox active methylenepyran ligand can be modulated upon reversible bi- ($R = \text{An}$) and tetra- ($R = \text{Fc}$) oxydation involving C-C bond formation/breaking reactions, thus forming a new class of NLO molecular switches.

Keywords: coordination complexes, Schiff base complexes, dipolar chromophores, nonlinear optics, electrochemistry, X-ray crystallography, DFT and TD-DFT calculations, molecular switch